Darstellung von ortho-substituierten Triphenylphosphin-en-inen sowie Cyclisierung zum Phosphindol

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
THOMAS BUTTERS
aus Heidenheim/Brenz

1983

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547601_0010

Darstellung von ortho-substituierten Triphenylphosphin-en-inen sowie Cyclisierung zum Phosphindol

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
THOMAS BUTTERS
aus Heidenheim/Brenz

1983

Tag der mündlichen Prüfung: 11. November 1983

Dekan:	Prof. Dr. J. Strähle
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. W. Winter
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Stegmann

Abstract

BUTTERS, Thomas:

DARSTELLUNG VON ORTHO-SUBSTITUIERTEN TRIPHENYLPHOSPHIN-EN-INEN SOWIE CYCLISIERUNG ZUM PHOSPHINDOL

Die Reduktion von o-substituierten Phosphin-en-in-oxiden, die durch Wasseraddition an o-phenylethinyl-substituierte Triphenylphosphine entstehen, wird an mono-, di- und trisubstituierten Vertretern untersucht. Als geeignetes Reduktionsmittel erweist sich Trichlorsilan. Bei der Reaktion sind zusätzlich Hydrosilylierungen der Acetylenbindung zu beobachten. Die Struktur eines Hydrosilylierungsproduktes wird mit Hilfe der Röntgenbeugung aufgeklärt. Da der Reduktion bei steigendem Substitutionsgrad sterische Grenzen gesetzt sind, wird der Umweg über die leichter reduzierbaren Sulfide versucht.

Durch P-C-Bindungsknüpfung sind aus o-Lithiostilben und den entsprechenden Chlorphosphinen rein olefinsubstituierte Triphenylphosphine zugänglich. Tertiäre Phosphine, die sowohl Olefin- als auch Acetylengruppen enthalten, werden in einer dreistufigen Eintopfreaktion dargestellt, wobei einzelne P-Valenzen vorübergehend durch eine Schutzgruppe (Diethylamin) blockiert werden.

Die thermische Cyclisierung von acetylenhaltigen Chlorphosphinen führt zu Phosphindolen, die zum Teil Chloratome am Phospholring tragen. Um den möglichen Einfluß auf die endocyclischen P-C-Bindungslängen bei einer Delokalisierung des freien P-Elektronenpaares im Phospholring zu prüfen, werden zwei Röntgenstrukturanalysen von Phosphindolen durchgeführt. Dabei zeigt sich, daß die aus den chemischen Eigenschaften ableitbare Aromatizität nicht zu einer signifikanten Verkürzung beider endocyclischer Bindungen führt.

Ein zweiter Weg zum Phosphindolsystem eröffnet sich durch photochemische Umlagerung von o-tolansubstituierten Phosphinen.

UNIV. LIBRARY BIEL

Die vorliegende Arbeit wurde von August 1980 bis August 1983 am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. W. Winter angefertigt.

Herrn Prof. Dr. W. Winter danke ich herzlich für die intensive Betreuung, sein ständiges Interesse und die großzügige Förderung dieser Arbeit.

INHALTSVERZEICHNIS

I.	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
II.	THEORETISCHER TEIL	9
1.	Darstellung der Phosphine	9
1.1.	Reduktion der Phosphinoxide	9
1.1.1.	Reduktion mit Trichlorsilan	11
	a) 2-(trans-Phenylethenyl)triphenyl-phosphin 5a	11
	b) Reduktion des Phosphinoxids 3b	12
	c) Reduktionsversuche von 3c	13
	d) Zugabe von Aminen und Verwendung höherer Silane	13
	e) Zum Mechanismus der Bisolefinbildung bei 6b	14
	f) Hydrosilylierung von 1b	15
1.1.2.	Reduktion mit $LiAlH_4$	15
1.1.3.	Der Umweg über die Phosphinsulfide	16
	a) 2-(trans-Phenylethenyl)triphenyl-phosphinsulfid 7a	16
	b) Umsetzung von 3b und c mit P_2S_5	17
	c) Direkte H_2S-Addition	18
	d) Reduktionsversuche von 7a	18
1.1.4.	Röntgenstrukturanalyse von 6b	19
1.2.	Aufbau der Phosphine durch P-C-Bindungs-knüpfung	26
1.2.1.	Syntheseplanung	26
1.2.2.	P-C-Bindungsknüpfung	28
1.2.3.	Rein acetylensubstituierte Triphenyl-phosphine 1a-c	29

1.2.4. Rein olefinsubstituierte Triphenylphosphine 6a-c 30
1.2.5. Gemischt substituierte Triphenylphosphine 5b-d 34
1.2.6. Gezielte Synthese mit Hilfe der Diethylamino-Schutzgruppe 35
a) Darstellung der Ausgangsverbindungen 36
b) Das Eintopfverfahren 39

1.3. Spektroskopie der Phosphine 41
1.3.1. ^{31}P-NMR-Spektroskopie 41
1.3.2. ^{1}H-NMR-Spektroskopie 43
1.3.3. IR-Spektroskopie 44
1.3.4. Massenspektroskopie 46

2. Darstellung und Metallierung von o-Brom-trans-stilben 8 49
2.1. Darstellung 49
a) Horner-Variante der Wittig-Reaktion 49
b) Wittig-Reaktion 50
c) Wittig-Reaktion unter Zusatz von Phenyllithium 51

2.2. Metallierung 52
a) Grignardierung 52
b) Metallierung mit n-Butyllithium 52

3. Cyclisierung zum Phosphindolsystem 54

3.1. Thermische Cyclisierung von 12b und c 54
3.2. Röntgenstrukturanalysenvon 14 und 15 58
a) Strukturrechnung von 14 60
b) Strukturrechnung von 15 63

3.3.	Die Aromatizität des Phospholsystems	67
	a) Chemische und spektroskopische Daten der dargestellten Phosphindole	71
	b) Strukturdaten der Phosphindole 14 und 15	72
3.4.	Photochemische Cyclisierung von 1c	76
III.	ZUSAMMENFASSUNG	80
IV.	EXPERIMENTELLER TEIL	85
1.	Allgemeines	85
2.	Beschreibung der Versuche	87
2.1.	Reduktion mit Trichlorsilan	87
	a) 2-(trans-Phenylethenyl)triphenylphosphin 5a	87
	b) 2-(trans-Phenylethenyl)-2'-(phenylethinyl) triphenylphosphin 5b und 2,2'-Bis(trans-phenylethenyl)triphenylphosphin 6b	87
	c) Fraktionierende Kristallisation von 6b	87
	d) 6b durch vollständige Hydrosilylierung	88
2.2.	Darstellung der Phosphinsulfide	88
	a) 2-(trans-Phenylethenyl)triphenylphosphinsulfid 7a	88
2.3.	Darstellung und Metallierung von 1-Brom-2-phenylethenylbenzol (o-Bromstilben) 8 und 1-Brom-2-phenylethinylbenzol (o-Bromtolan) 9	89
	a) o-Bromstilben 8	89
	b) o-Bromtolan 9	91
	c) o-Lithiostilben	92
	d) o-Lithiotolan	92
	e) Hydrolyse von o-Lithiostilben mit D_2O	92

2.4. Darstellung der Phosphine durch P-C-Bindungsknüpfung 93

2.4.1. Rein acetylensubstituierte Triphenylphosphine 1a-c 93

2.4.2. Rein olefinsubstituierte Triphenylphosphine 6a-c 93

a) 2-(trans-Phenylethenyl)triphenylphosphin 6a 93

b) 2,2'Bis(trans-phenylethenyl)triphenylphosphin 6b 94

c) 2,2',2"-Tris(trans-phenylethenyl)triphenylphosphin 6c 94

2.4.3. Isolierung von 5b mittels HPLC 94

2.4.4. Darstellung von 5b-d über die Diethylamino-Schutzgruppe 95

a) Darstellung der Aminochlorverbindungen 10b-d 95

b) Chlor(diethylamino)phenylphosphin 10b 95

c) Dichlor(diethylamino)phosphin 10c 95

d) Chlorbis(diethylamino)phosphin 10d 96

e) 10d aus Diethyllithioamin 96

f) Darstellung der Phosphine 5b-d (Eintopfverfahren) 97

g) 2-(trans-Phenylethenyl)-2'-(phenylethinyl)triphenylphosphin 5b 97

h) 2-(trans-Phenylethenyl)-2',2"-bis(phenylethinyl)triphenylphosphin 5c 98

i) 2,2'-Bis(trans-phenylethenyl)-2"-(phenylethinyl)triphenylphosphin 5d 98

2.5. Cyclisierung zum Phosphindolsystem 98

2.5.1. Thermische Cyclisierung 98
a) 3-Chlor-1,2-diphenylphosphindol 13 und 1,2- Diphenylphosphindol 14 99
b) 3-Chlor-2-phenyl-1-[2-(phenylethinyl) phenyl]phosphindol 15 99
c) 3-Chlor-1,2-diphenylphosphindol 13 100
d) 3-Chlor-2-phenyl-1-[2-(phenylethinyl) phenyl]phosphindol 15 100
e) 3-Chlor-1,2-diphenylphosphindoloxid 16 100

2.5.2. Photochemische Cyclisierung 101
a) 2-Phenyl-1,3-bis[2-(phenylethinyl) phenyl]phosphindol 19 101

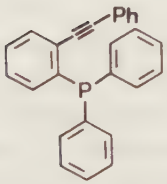
V. ANHANG 102

VI. LITERATURVERZEICHNIS 108

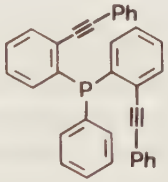
I. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die Chemie von Bisacetylenen mit einer sterisch günstigen Anordnung der beiden Dreifachbindungen wurde seit 1965 im Arbeitskreis von E. Müller untersucht ("Diin-Reaktion").

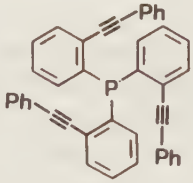
Im Rahmen dieser Arbeiten stellte W. Winter 1975 2,2'-Bis-(phenylethinyl)triphenylphosphin 1b [1] und später die analog einfach, bzw. dreifach substituierten Triphenylphosphine 1a [2] und 1c [3] dar.*



1a



1b

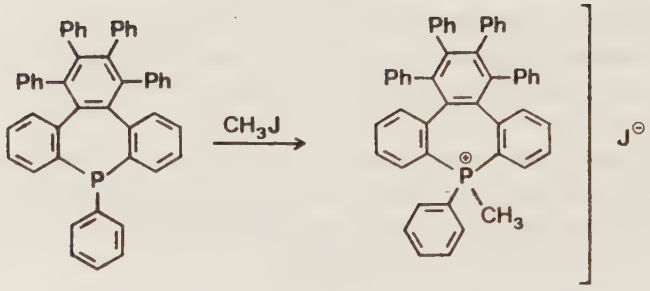


1c

Ziel der nachfolgenden Untersuchungen war es, durch übergangsmetallkatalysierte Acetylentrimerisierung von 1b mit Diphenylacetylen (Tolan) ein Tribenzophosphepin (A) zu synthetisieren, das nach Quarternisierung mit Methyljodid ein P-analoges Tribenzotropylium-Kation (B) liefern sollte.

---

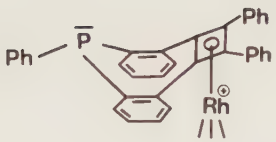
* In der vorliegenden Arbeit wird bei jedem Verbindungstyp der Buchstabe a für einfach, b für zweifach und c für dreifach orthosubstituierte Triphenylphosphine verwendet.



(A) (B)

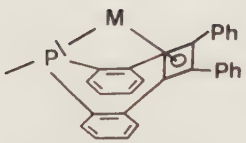
Dabei zeigte sich, daß das tertiäre P-Atom eine außerordentlich starke Koordinationstendenz aufweist, wodurch eine Acetylentrimerisierung zunächst verhindert wird [1,2,4-7]. Die Cyclisierung zum Tribenzophosphepin gelingt erst durch vorübergehende Blockierung des Phosphoratoms mittels Oxidation [8]. Die so erhaltenen Tribenzophosphepinoxide lassen sich problemlos mit Trichlorsilan reduzieren [8]. Sowohl bei den Tribenzophosphepinen als auch bei den -oxiden sind zwei Konformationsisomere isolierbar, wobei die Zuordnung und die Bestimmung der exakten Molekülgeometrie mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse erfolgte [9]. Dabei wird deutlich, daß der vierfach phenylsubstituierte Benzolring in (A) eine Einebnung des Siebenrings verhindert. Gleichwohl deutet die Erniedrigung der freien Aktivierungsenergie bei der Ringinversion in (B) auf eine cyclische Konjugation hin.

Die starke Koordinationstendenz des tertiären Phosphoratoms zeigt sich bei allen Umsetzungen mit Übergangsmetallen (Rh, Pd und Fe [10-12]). Nur in einem einzigen Fall konnte ein Komplex (C) ohne P-Koordination isoliert werden [6].

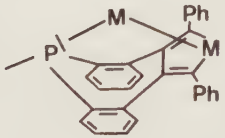


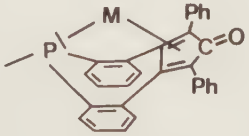
(C)

In allen anderen Umsetzungen kommt es unter gleichzeitiger Cyclisierung der Acetylenbindungen zur Ausbildung von Chelatkomplexen. Dabei entstehen entweder Cyclobutadienkomplexe (D) oder unter Einbeziehung eines Metallatoms, bzw. eines CO-Moleküls (bei den Umsetzungen mit Eisencarbonylen) Cyclopentadienkomplexe (E).



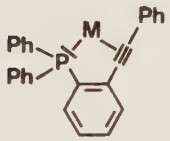
(D)



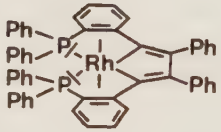


(E)

In keinem Fall konnte ein π-Komplex vom Typ (F) isoliert werden, was vor allem am Beispiel des monosubstituierten 1a denkbar gewesen wäre. Setzt man jedoch 1a mit $RhCl(PPh_3)_3$ um, so kommt es unabhängig von den Molverhältnissen stets zur Bildung des stabilen Chelatkomplexes (G) [2]:

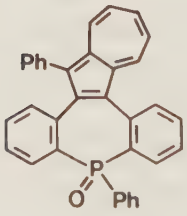


(F)

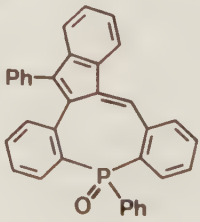


(G)

Die hohe Cyclisierungstendenz der Acetylenbindungen zeigte sich erneut bei dem Versuch, das durch Oxidation blockierte 1b bei Zusatz von $Pd(C_6H_5CN)_2Cl_2$ einer Acetylentrimerisierung zu unterwerfen. Dabei wurde nicht das erwartete Tribenzophosphepinoxid gebildet, sondern es entstanden vielmehr zwei andere isomere Verbindungen (H) und (I) [13,14]:

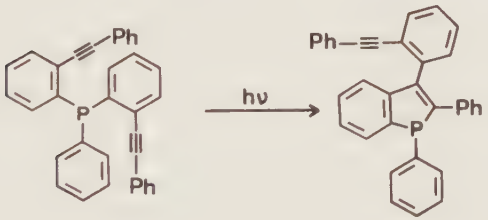


(H)



(I)

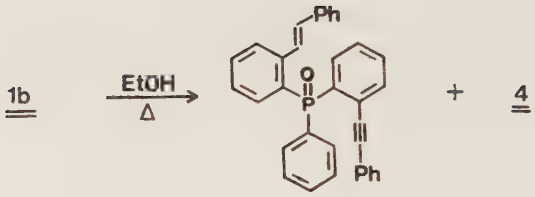
Ein Versuch, die Ringschlußreaktion von 1b zum benzokondensierten Phosphepinsystem photochemisch durchzuführen, lieferte einen anderen 6π-P-Heterocyclus. Durch intramolekulare Umlagerung unter gleichzeitigem Ringschluß war ein monobenzokondensiertes Phosphol (Phosphindol) 2 gebildet worden [15]:



1b 2

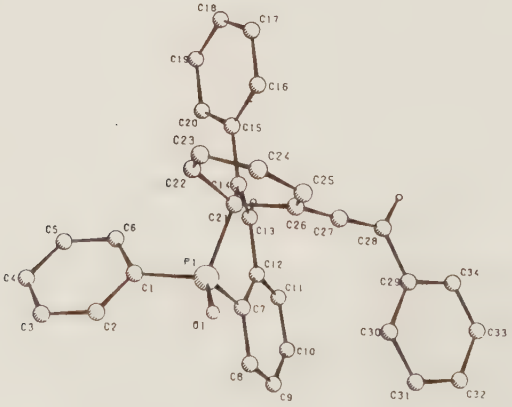
Von diesem interessanten System waren vorher nur wenige Vertreter dargestellt und untersucht worden [16-19]. Die umstrittene Frage einer möglichen Aromatizität des Phosphols veranlaßte W. Winter 1977 von 2 und dessen quartären "Methyljodidsalz" Röntgenstrukturanalysen durchzuführen [20,21]. Dabei schloß er von einer endocyclischen P-C-Bindungsverkürzung auf eine teilweise Delokalisierung des freien P-Elektronenpaars im Phospholfünfring.

Die enorme Reaktivität von 1b und sein damit verbundenes unkonventionelles chemisches Verhalten zeigten sich einmal mehr beim Umkristallisieren aus handelsüblichem Ethanol [3]. Das darin enthaltene Wasser führte überraschenderweise zur Addition von einem Molekül H_2O. Es entstand ein Phosphinoxid 3b, in dem eine Dreifachbindung in eine trans-Olefingruppierung umgewandelt worden war:



3b

Zusätzlich konnte als isomeres Umlagerungsprodukt das Spiro-Cyclohexadien-Allen-Phosphinoxid 4 isoliert und seine Struktur mit Hilfe der Röntgenbeugung gesichert werden [3,22]:



4

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß ortho-acetylensubstituierte Triphenylphosphine eine sehr reaktionsfreudige und chemisch interessante Substanzklasse darstellen, die einerseits ein vielfältiges komplexchemisches Verhalten zeigen, andererseits durch Cyclisierung Wege zu neuen Phosphor-Ringverbindungen erschließen.

Durch die Addition von Wasser an 1b war ein neuer Ligandentyp in greifbare Nähe gerückt: tertiäre Triarylphosphine, die drei verschiedene Elektronendonorstellen (das freie Elektronenpaar am Phosphor, eine Olefin- und eine Acetylenbindung) im Molekül enthalten. Solche Phosphine sollten nach bisherigen Erkenntnissen als Liganden bei der Umsetzung mit Übergangsmetallen ein interessantes komplexchemisches Verhalten aufweisen.

Das erste experimentelle Ziel vorliegender Arbeit war es daher, eine Synthese für solche Phosphine auszuarbeiten. Es war naheliegend, zunächst die Reduktion der Wasseradditionsverbindungen 3 zu versuchen. In einer vorausgegangenen Zulassungsarbeit [23] hatten sich jedoch schon Einschränkungen der Reduktionsmöglichkeiten angedeutet. Daher sollte zusätzlich eine alternative Synthese entwickelt werden, in der die Phosphine direkt durch Knüpfen der P-C-Bindungen dargestellt werden. Die Umsetzungen mit Übergangsmetallverbindungen sollten einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

Als zweites sollte die Cyclisierung von ortho-acetylensubstituierten Phosphinen zum Phosphindolsystem näher untersucht werden. Dabei ergab sich neben der photochemischen Umlagerung auch noch die Möglichkeit einer thermischen Cyclisierung von Zwischenprodukten der oben erwähnten neu auszuarbeitenden Synthese.

Der theoretische Aspekt dieser Arbeit bestand in der Durchführung von Röntgenstrukturanalysen. Mit ihrer Hilfe sollten erforderliche Strukturaufklärungen durchgeführt und speziell bei den Phosphindolen der Einfluß einer möglichen Delokalisation des freien P-Elektronenpaars auf die endocyclischen Bindungslängen geprüft werden.

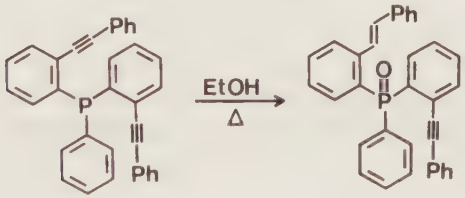
Um dem Leser den Überblick zu erleichtern, befindet sich am Ende der Arbeit ein Faltblatt, auf dem die wichtigsten, im Text erwähnten Verbindungen zusammengestellt sind.

II. THEORETISCHER TEIL

1. Darstellung der Phosphine

1.1. Reduktion der Phosphinoxide

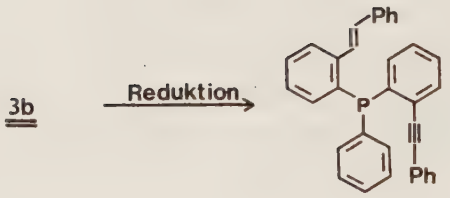
Die Wasseraddition beim Erhitzen von $\underline{\underline{1b}}$ in handelsüblichem Ethanol führt zu einem Phosphin-en-in-oxid $\underline{\underline{3b}}$, in dem eine Dreifachbindung zur Doppelbindung (trans-Konfiguration) hydriert worden ist [3]:



$\underline{\underline{1b}}$ $\underline{\underline{3b}}$

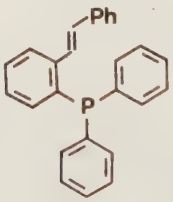
Eine ähnliche Addition von Triphenylphosphin, Phenylacetylen und Wasser wurde schon von anderen Autoren beschrieben [24-27]. Auf den Mechanismus dieser Reaktion wird in Kap. 1.2.4. auf S. 32 näher eingegangen.

Durch die Reduktion von $\underline{\underline{3b}}$ ließe sich 2-(trans-Phenylethenyl)-2'-(phenylethinyl)triphenylphosphin $\underline{\underline{5b}}$ darstellen, ein Molekül, das neben einem freien P-Elektronenpaar noch eine Olefin- und eine Acetylen-Gruppierung besitzt:

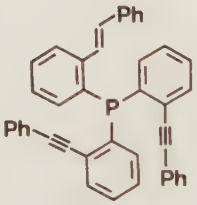


5b

Analog wären aus den einfach, bzw. dreifach substituierten Oxiden 3a und c die entsprechenden Phosphine 5a und c zugänglich:



5a



5c

Nun ist die Reduktion tertiärer, aromatischer Phosphinoxide ein Gebiet, auf dem es in der Vergangenheit nicht an Versuchen gefehlt hat. Die P=O-Bindung erweist sich jedoch selbst unter extremen Bedingungen als äußerst widerstandsfähig gegenüber herkömmlichen Reduktionsmitteln [28].

So sind einige spezielle Verfahren ausgearbeitet worden, die tertiäre Phosphine durch Reduktion zugänglich machen [29]. Als Reduktionsmittel fungieren hierbei unter anderen $LiAlH_4$ [30-33], $Ca(AlH_4)_2$ [30], AlH_3 [33], CaH_2 [34], organische Silane [34-36], $HSiCl_3$ [8,37,38], Si_2Cl_6 und Si_3Cl_8 [39].

Am erfolgversprechendsten erschien die Trichlorsilan-Methode, mit der W. Winter bei der Reduktion von Phosphepinoxiden gute Erfahrungen gemacht hatte [8].

1.1.1. Reduktion mit Trichlorsilan

I. Haller-Pauls hatte in einer Zulassungsarbeit [23] bereits erste Reduktionsversuche mit Trichlorsilan unternommen, wobei sich mit steigendem Substitutionsgrad eine zunehmende sterische Abschirmung der P=O-Gruppe, und damit einhergehend eine zusätzliche Erschwerung der Reduktion andeutete.

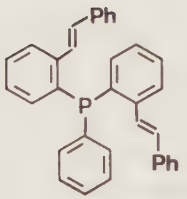
a) 2-(trans-Phenylethenyl)triphenylphosphin 5a

Die in der Literatur beschriebenen Reduktionen mit $HSiCl_3$ verlaufen unter relativ milden Bedingungen in hohen Ausbeuten [37,38]. So reduzierten H. Fritzsche, U. Hasserodt und F. Korte [37] Triphenylphosphinoxid durch zweistündiges Kochen in Benzol mit zwei Mol $HSiCl_3$ zu 98 %. Zur Darstellung von 5a dagegen muß das Oxid 3a mit einem 6-fachen Trichlorsilan-Überschuß mindestens 4 Stunden in Toluol gekocht werden. Nach Hydrolyse und Filtration über eine kurze Kieselgelsäule läßt sich 5a (weißliche Kristalle, Fp. 83° C) in maximal 49 %-iger Ausbeute erhalten. Längere Reaktionszeiten erhöhen die Ausbeuten nur unwesentlich. Alle spektroskopischen Daten stehen mit der erwarteten Struktur in Einklang. Die trans-Konfiguration des Olefins wird durch eine intensive IR-Bande bei 960 cm^{-1} erkennbar. Es handelt sich hierbei um die

C-H-out-of-plane-Schwingung von transständigen, olefinischen Protonen, die für dieses Strukturelement charakteristisch ist [40]. Erhärtet wird dies noch durch die typische Kopplungskonstante von 16 Hz [40] im AB-System des ^{1}H-Spektrums von 5a.

b) Reduktion des Phosphinoxids 3b

Ein zusätzliches Problem ergibt sich bei der Reduktion des zweifach substituierten Oxids 3b. Zwar erscheint die Gesamtausbeute an reduziertem Phosphin mit 66 % (4 Stunden Rückfluß in Toluol, 10-facher $HSiCl_3$-Überschuß) zunächst relativ hoch, doch resultiert diese nicht zuletzt aus der Bildung eines zweiten Reduktionsprodukts 6b. Bei der dünnschichtchromatographischen Reaktionskontrolle war das zweite Produkt aufgrund seines nahezu identischen Laufverhaltens zunächst gar nicht aufgefallen [23]. Erst das ^{31}P-NMR-Spektrum zeigte, daß es sich um ein Substanzgemisch handelte (zwei Signale unterschiedlicher Intensität: δ = -18.2 und -23.8 ppm, H_3PO_4 extern).
Mit geeigneten Laufmitteln (n-Hexan/Toluol 2:1) läßt sich das Gemisch von 5b und 6b auch im Dünnschichtchromatogramm auftrennen und die zeitlich verzögerte Bildung von 6b verfolgen. Die ^{31}P-Resonanzen und die nahezu identischen R_F-Werte deuten auf eine enge strukturelle Verwandtschaft hin. Eine präparative chromatographische Trennung kam somit nicht in Betracht. Durch fraktionierende Kristallisation gelang es jedoch [23], eine reine Komponente (6b) in Form von wenigen, gut ausgebildeten, farblosen Kristallen (Ausbeute 15 %, Fp. 117° C) zu erhalten. Zur Aufklärung der Molekülstruktur von 6b, die Rückschlüsse auf den Bildungsmechanismus ermöglichen sollte, wurde eine Röntgenstrukturanalyse [22] durchgeführt (s. Kap. 1.1.4., S. 19). Danach handelt es sich bei 6b um ein Phosphin mit zwei Olefingruppierungen. Eine Möglichkeit, wie es zur Hydrierung der zweiten Dreifachbindung kommen könnte, wird in Abschnitt 1.1.1. e) (S.14) diskutiert.



6b

Da 6b erst mit einiger zeitlicher Verzögerung entsteht, kann durch Variieren der Reaktionsdauer Einfluß auf das Produktverhältnis genommen werden. So ergibt ein Abbruch nach zwei Stunden ein Gemisch aus 5b und 6b (Gesamtausbeute 32 %), in dem der Anteil an 6b erst 10 % (≙ 3 % Gesamtausbeute) beträgt. Andererseits ist nach 72 Stunden Rückflußkochen reines 6b (Ausbeute 47 %) isolierbar.

c) Reduktionsversuche von 3c

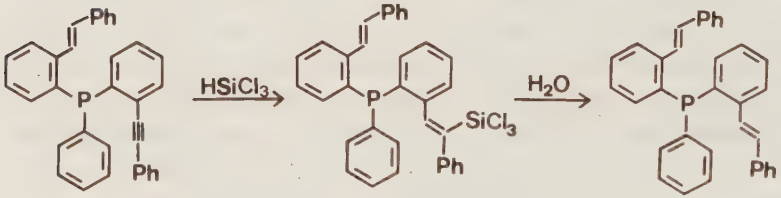
3c läßt sich mit Trichlorsilan in der oben beschriebenen Weise selbst bei 140 - 150° C im Autoklaven nicht reduzieren.

d) Zugabe von Aminen und Verwendung höherer Silane

L. Horner und W.D. Balzer [38] setzten zur Steigerung der $HSiCl_3$-Reaktivität tertiäre Amine zu. In den vorliegenden Fällen hatte dies jedoch keinen merklichen Einfluß auf den Reaktionsverlauf.
Auch Versuche mit Si_2Cl_6 [39] waren erfolglos.

e) Zum Mechanismus der Bisolefinbildung bei 6b

Es stellte sich nun die Frage, auf welche Weise die zweite Acetylenbindung in 3b bzw. 5b zur Doppelbindung hydriert worden war. Zunächst war es naheliegend anzunehmen, daß nach erfolgter Reduktion durch Feuchtigkeit im verwendeten Lösungsmittel eine erneute Wasseraddition mit anschließender Reduktion vonstatten ging. Kontrollversuche haben jedoch gezeigt, daß die Reaktion in mehrfach absolutiertem Toluol gleich abläuft wie bei Zugabe von Wasser. Es ist daher eher wahrscheinlich, daß die Dreifachbindung in 5b hydrosilyliert wurde:



5b 6b

In der Regel verlaufen Hydrosilylierungen von Acetylenen übergangsmetallkatalysiert bzw. mit Radikalstartern wie Benzoylperoxid oder UV-Licht [41-43]. Gleichwohl sind auch Fälle bekannt, in denen Dreifachbindungen unter erhöhtem Druck bzw. erhöhter Temperatur hydrosilyliert worden sind [43]. Da die sterische Abschirmung der P=O-Gruppe in 3b zehnfachen $HSiCl_3$-Überschuß, siedendes Toluol und lange Reaktionszeiten notwendig macht, wären die äußeren Bedingungen für eine Hydrosilylierung eigentlich gegeben.

f) Hydrosilylierung von 1b

Falls Acetylenbindungen bei den genannten Reaktionsbedingungen tatsächlich hydrosilyliert werden, müßte auch eine direkte Hydrosilylierung von 1b zu 5b möglich sein. In der Tat entsteht bei einer solchen Umsetzung bis zu 50 % das Phosphin-en-in 5b, während eine doppelte Hydrosilylierung zu 6b nicht mehr stattfindet.
Allerdings ergeben sich bei der Trennung von 1b und 5b genau dieselben Probleme wie bei der Trennung von 5b und 6b (s.S. 12), so daß dies keinen präparativ brauchbaren Weg zu 5b erschließt.

1.1.2. Reduktion mit $LiAlH_4$

Sowohl K. Issleib [30,33] als auch L. Horner [31,32] beschreiben erfolgreiche Reduktionsversuche von Triphenylphosphinoxid mit Lithiumalanat. Dabei scheint das Ergebnis in erheblichem Maß von Lösungsmittel und Temperatur abhängig zu sein [33]. Zum einen sind hohe Temperaturen (siedender Di-n-propyl- oder Di-n-butylether) nötig, um überhaupt vernünftige Mengen an reduziertem Phosphin zu erhalten, zum andern werden bei so drastischen Bedingungen bereits Arylrestabspaltungen [28-30,33] beobachtet.

Am Beispiel von 3b wurden mit verschiedenen $LiAlH_4$-Konzentrationen (stöchiometrisch bis mehrfacher Überschuß) einige Lösungsmittel getestet: Diethylether, THF, Dioxan und vor allem Di-n-butylether (Kp. 139-142° C). In keinem Fall konnte ein Reduktionsprodukt nachgewiesen werden. 3b scheint sich also bis 140° C einer Reduktion durch $LiAlH_4$ zu widersetzen. Ein Versuch in Di-n-butylether bei langsam steigender Temperatur und ständiger dünnschichtchromatographischer Kontrolle hat zudem gezeigt, daß ab ca. 100° C Hydrogenolyse zu Tolan, Stilben und PH_3 (Geruch) einsetzt.

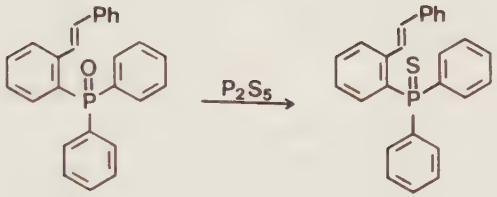
1.1.3. Der Umweg über die Phosphinsulfide

In den "Methoden der organischen Chemie" [28] findet sich in dem Kapitel "Darstellung tertiärer Phosphine durch Reduktion der Oxide" folgendes: "Will man Phosphinoxyde zu Phosphinen reduzieren, empfiehlt sich ... ihre vorherige Umwandlung in Phosphindihalogenide oder Phosphinsulfide."
Der Umweg über die Phosphinsulfide wurde erstmals von L. Horner und Mitarb. beschrieben [32,44]. Sie führten die Umwandlung der Oxide in die leichter reduzierbaren Sulfide mit Hilfe von Phosphorpentasulfid durch. Über die Reduktion der P=S-Bindung sind mehrere Arbeiten erschienen [30,32,44,45]. Dabei werden in exothermen Reaktionen selbst bei aromatischen Vertretern Ausbeuten bis zu 90 % erreicht (s. Übersichtsartikel von L. Maier[29]).

$$R_3P{=}O \xrightarrow{P_2S_5} R_3P{=}S \xrightarrow{\text{Reduktion}} R_3P$$

a) 2-(trans-Phenylethenyl)triphenylphosphinsulfid $\underline{\underline{7a}}$

Zur Umwandlung des monosubstituierten Oxids $\underline{\underline{3a}}$ in das entsprechende Sulfid, muß $\underline{\underline{3a}}$ mit zwei Äquivalenten P_2S_5 30 Minuten in Xylol gekocht werden. Nach säulenchromatographischer Reinigung erhält man ein stark riechendes, gelbes Öl (Ausbeute 66 %), das nach einigen Stunden langsam kristallisiert (Fp. 118-120° C).
Alle spektroskopischen Daten bestätigen die erwartete Struktur $\underline{\underline{7a}}$. Die ^{31}P-Resonanz der P=S-Verbindung liegt im Vergleich zum entsprechenden Oxid bei tieferem Feld ($\underline{\underline{7a}}$: δ = +40.6; $\underline{\underline{3a}}$: δ = +30.1 ppm [22]). Der gleiche Effekt wird auch in der Literatur beschrieben [46,47], wobei die Tieffeldverschiebung der Sulfide bis zu 70 ppm beträgt.



3a 7a

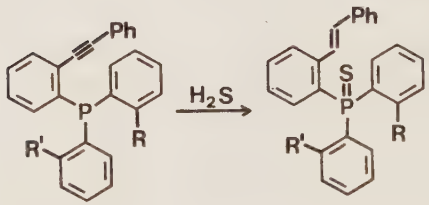
Auffallend ist auch das stark unterschiedliche Laufverhalten im Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel): die R_F-Werte in Toluol/Essigester 5:1 betragen für 3a 0.08 und für 7a 0.71. Dies zeigt, daß die P=S-Bindung deutlich unpolarer ist.

b) Umsetzung von 3b und c mit P_2S_5

Schon schwieriger gestaltet sich die Überführung von 3b und mehr noch von 3c in ihre Sulfide. So lassen sich bei analogen Umsetzungen wie bei 3a zwar chromatographisch schnellaufende Produkte isolieren, die erhaltenen übelriechenden, gelben Öle erweisen sich jedoch bei der Aufnahme von ^{31}P-NMR-Spektren als Substanzgemische (zahlreiche Absorptionen zwischen +33 und +63 ppm). Es ist anzunehmen, daß auch hier, wie bei der Reduktion mit $HSiCl_3$ (s.S. 11), die zunehmende sterische Abschirmung den Grund für die Erschwerung der Umsetzung darstellt.

c) Direkte H_2S-Addition

Ein anderer Weg zu 7a-c wäre denkbar, wenn sich die auf S.9 beschriebene Wasseraddition an 1a-c auf H_2S übertragen ließe:



1a-c 7a-c

	R	R'
a	H	H
b	-C≡C-Ph	H
c	-C≡C-Ph	-C≡C-Ph

Beim Kochen von 1b in H_2S-gesättigtem, absolutem Ethanol entsteht tatsächlich eine Reihe von Produkten, wobei sich das säulenchromatographisch isolierte Hauptprodukt (geschätzte Ausbeute ca. 10 %) laut ^{31}P-NMR-Spektrum wiederum als ein Substanzgemisch erweist. Die geringere P=S-Bindungsenergie im Vergleich zu P=O führt offenbar zu einem weniger einheitlichen und vollständigen Reaktionsverlauf als bei der Umsetzung mit Wasser. Aus diesem Grund wurde die Reaktion nicht weiter verfolgt.

d) Reduktionsversuche von 7a

Erstaunlicherweise gestaltete sich die Reduktion des Sulfids 7a sehr schwierig. Weder mit Trichlorsilan noch mit Lithiumalanat konnten nachweisbare Mengen des gewünschten Phosphins 5a erhalten werden.
Da 5a jedoch durch direkte Reduktion von 3a zugänglich war (s.S. 11), und die für die Darstellung von 5b und c

nötigen Sulfide $\underline{\underline{7b}}$ und $\underline{c}$ mit P_2S_5 nicht erhalten werden konnten, wurden in dieser Richtung keine weiteren präparativen Anstrengungenmehr unternommen.

Aus den oben beschriebenen Reaktionsversuchen läßt sich folgendes Fazit ziehen:

1.) Die Resistenz, mit der sich tertiäre Phosphinoxide ohnehin einer Reduktion widersetzen, wird durch sterisch anspruchsvolle Substituenten wie o-Stilben oder o-Tolan noch weiter erhöht.

2.) Eine präparativ brauchbare Synthese für die gewünschten Phosphine $\underline{\underline{5b}}$ und $\underline{c}$ muß daher unter Vermeidung einer pentavalenten Phosphorzwischenstufe verlaufen.

1.1.4. Röntgenstrukturanalyse von $\underline{\underline{6b}}$

Aus dem Reduktionsgemisch von $\underline{\underline{5b}}$ und $\underline{\underline{6b}}$ konnten durch fraktionierende Kristallisation aus n-Hexan gut ausgebildete, farblose Kristalle von $\underline{\underline{6b}}$ isoliert werden. Für die Strukturanalyse wurde ein Einkristall der ungefähren Abmessungen 0.25 x 0.3 x 0.35 mm³ verwendet. Mit Hilfe von Buerger-Präzessionsaufnahmen ließen sich monokline Beugungssymmetrie und Auslöschungsregeln (h0l : l=2n+1 und 0k0 : k=2n+1) ermitteln, die auf die Raumgruppe $P2_1/c$ hindeuteten. Genaue Zellparameter wurden anhand von 25 exakt zentrierten Hochwinkelreflexen mit einem Ausgleichsverfahren bestimmt. Datensammlungsparameter und Kristalldaten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Datensammlungsparameter und Kristalldaten von 6b

Kristalldaten	
Farblose Einkristalle aus n-Hexan	
Abmessungen [mm³]	0.25 x 0.3 x 0.35
Kristallklasse	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zahl der Moleküle	4
Summenformel	$C_{34}H_{27}P$
Molmasse	466
Intensitätsmessung	
Automatisches Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius-CAD4 (Graphitmonochromator, Raumtemperatur)	
Verwendete Strahlung	Cu-K_α (λ=1.5418 Å)
Scan-mode	$\omega/2\theta$
Scan-time [sec]	40
Zellkonstanten [Å]	a = 9.660(3)
	b =17.497(8)
	c =17.322(3)
	ß =117.28(2) [°]
Zellvolumen [Å³]	2600.6
Gemessener θ-Bereich [°]	3-65
Mögliche hkl-Werte	-11>h>11, 0>k>20, 0>l>20
Zahl der gemessenen Reflexe	4643
Symmetrieunabhängige Reflexe mit $F_o \geq 2\,\sigma(F_o)$	3048
Berechnete Dichte [g/cm³]	1.19
Absorptionskoeffizient [cm^{-1}]	9.86

Fortsetzung zu Tabelle 1:

Strukturrechnung	
R	0.059
R_G	0.055
Gewichtsschema	Einheitsgewichtung

Mit 3048 symmetrieunabhängigen Reflexen ($F_o \geq 2\ \sigma(F_o)$) gelang die Strukturlösung nach der üblichen Datenreduktion und LP-Korrektur mit Hilfe von direkten Methoden (SHELX). Die hierbei ermittelte P-Lage konnte durch eine Patterson-Synthese bestätigt werden. Mit den üblichen Verfeinerungs- und Differenz-Fourier-Techniken (SHELX) wurde ein vollständiges Strukturmodell erstellt, wobei die H-Atomlagen geometrisch berechnet wurden (C-H als rigid group mit $d_{(C-H)}$ = 0.96 Å). Nach Einführen von anisotropen Temperaturfaktoren für alle schweren Atome (H-Atome isotrop) und Eliminierung eines extinktionsgeschädigten Reflexes (2 0 0) konvergierte der Übereinstimmungsfaktor bei R = 0.059 (R_G = 0.055). Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte trotz Verwendung von anisotropen Temperaturfaktoren eine maximale Restelektronendichte von 1.06 e/Å^3 im Abstand von 1.29 Å am P-Atom. Alle übrigen Peaks lagen unter 0.21 e/Å^3. Eine Fourier-Synthese mit den Phasen aus der verfeinerten Struktur ergab folgende Elektronendichten:

P-Atom	31.2 e/Å^3
C-Atome	8.9 - 4.7 e/Å^3
H-Atome	0.3 e/Å^3
Freies P-Elektronenpaar	1.8 e/Å^3
Max. Restelektronendichte	0.3 e/Å^3

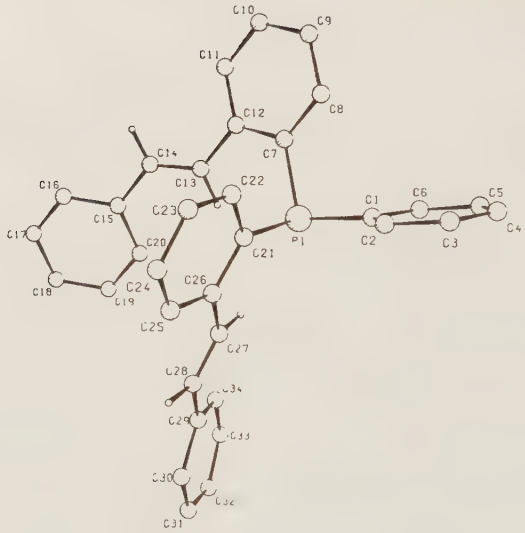


Abbildung 1: Perspektivische Darstellung der Molekülstruktur von 6b mit Atombezifferungen

Die wichtigsten aus den Lageparametern der Atome (siehe Anhang) berechenbaren Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in 6b; geschätzte Standardabweichungen in Klammern.

Atome	Abstand (Å)	Atome	Abstand (Å)	Atome	Bindungswinkel (Grad)
P1-C1	1.824(4)	C17-C18	1.371(7)	C1-P1-C7	101.5(0.2)
P1-C7	1.848(5)	C18-C19	1.375(7)	C1-P1-C21	104.0(0.2)
P1-C21	1.826(4)	C19-C20	1.383(7)	C7-P1-C21	101.6(0.2)
C1-C2	1.380(7)	C21-C22	1.400(5)	P1-C1-C2	125.4(0.3)
C1-C6	1.378(6)	C21-C26	1.406(6)	P1-C1-C6	116.3(0.4)
C2-C3	1.394(6)	C22-C23	1.378(7)	P1-C7-C8	122.4(0.4)
C3-C4	1.360(7)	C23-C24	1.367(8)	P1-C7-C12	117.9(0.3)
C4-C5	1.371(9)	C24-C25	1.376(6)	C7-C12-C13	121.3(0.4)
C5-C6	1.373(7)	C25-C26	1.397(6)	C11-C12-C13	120.5(0.4)
C7-C8	1.380(6)	C26-C27	1.483(5)	C12-C13-C14	128.2(0.4)
C7-C12	1.404(6)	C27-C28	1.304(7)	C13-C14-C15	128.6(0.4)
C8-C9	1.392(8)	C28-C29	1.466(6)	C14-C15-C16	119.9(0.4)
C9-C10	1.376(7)	C29-C30	1.378(9)	C14-C15-C20	122.7(0.4)
C10-C11	1.369(7)	C29-C34	1.338(8)	P1-C21-C22	119.9(0.3)
C11-C12	1.397(7)	C30-C31	1.382(7)	P1-C21-C26	121.5(0.2)
C12-C13	1.464(6)	C31-C32	1.324(11)	C21-C26-C27	122.1(0.4)
C13-C14	1.304(6)	C32-C33	1.351(12)	C25-C26-C27	119.2(0.4)
C14-C15	1.455(6)	C33-C34	1.408(8)	C26-C27-C28	126.5(0.4)
C15-C16	1.388(6)			C27-C28-C29	128.8(0.5)
C15-C20	1.389(6)			C28-C29-C30	119.3(0.5)
C16-C17	1.364(7)			C28-C29-C34	123.3(0.5)

Bei 6b handelt es sich um ein tertiäres Phosphin mit einem Phenyl- und zwei o-Stilbensubstituenten. Das Phosphor-Atom bildet mit den drei direkt gebundenen C-Atomen eine trigonale Pyramide. Die exakte Geometrie am P-Atom ist in Abb. 2 wiedergegeben.

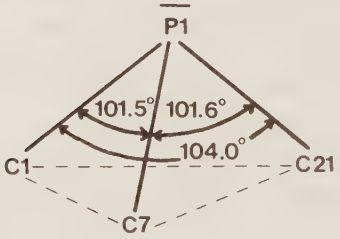


Abbildung 2: Bindungswinkel am P-Atom in 6b

Die Kompression der Bindungswinkel am tertiären P-Atom läßt sich sehr gut mit Hilfe der Valence Shell Electron Pair Repulsion-Theorie (VSEPR) von R.J. Gillespie [48,49] erklären. Dabei wird das freie Elektronenpaar als vierter Ligand angesehen (⟶ sp^3-Hybridisierung), dem im Vergleich zu den bindenden Elektronenpaaren ein höherer Raumbedarf eingeräumt wird. Dadurch kommt es zu einer Verengung der drei C-P-C-Winkel (ausgehend vom theoretischen Tetraederwinkel von 109°28').

Die in 6b experimentell bestimmten Werte von 101.5, 101.6 und 104.0° stehen mit den Aussagen der VSEPR-Theorie in vollem Einklang. Entsprechende Effekte wurden bisher bei allen "normal" substituierten Triphenylphosphinen gefun-

den [50-53]. Die einzige Ausnahme bildet Trimesitylphosphin [54], dessen C-P-C-Winkel durch den enormen Raumbedarf der Mesitylgruppen zwischen 107.9 und 111.2° liegen.

Eine weniger einleuchtende Erklärung für die Winkelkompression geben W. Dreissig und K. Plieth [55]. Sie vertreten die Meinung, daß bei tertiären Phosphinen die drei senkrecht zueinander stehenden p-Orbitale des Phosphors die Bindungen zu den Nachbaratomen ausbilden. Durch den Raumbedarf der Substituenten kommt es dann zu einer Aufweitung des theoretischen 90°-Winkels.

Betrachtet man jedoch die Verhältnisse bei den Trihalogeniden PX_3 (für X = F, Cl, Br und J), so stellt man nur eine geringe Abhängigkeit der Winkel (sie liegen zwischen 98 und 102°) vom Raumbedarf der Substituenten fest [48]. Außerdem zeigen die Strukturdaten (Röntgen- und Elektronenbeugung, Mikrowellenspektren) von unterschiedlich substituierten Phosphinen, daß die betreffenden Bindungswinkel unabhängig von der Art der Substituenten ausnahmslos um den Wert 101 $\pm$ 2° streuen [56].

Die Beschreibung der Bindungswinkelverhältnisse am dreibindigen P-Atom durch die VSEPR-Theorie erscheint daher plausibler.

Die beiden Stilben-Strukturelemente in 6b sind im Gegensatz zum trans-Stilben selbst [57] nicht völlig eben. Vielmehr sind die Phenylringe - vermutlich aus Packungsgründen - um 36.1 bzw. 21.3° gegeneinander verdrillt. Die Bindungswinkel an den olefinischen C-Atomen sind auf 128.2(4), 128.6(4), 126.5(4) und 128.8(5)° aufgeweitet. Auffallend kurz sind die intramolekularen Kontaktabstände der olefinischen H-Atome H13 und H27 zum P-Atom. Mit 2.66 und 2.67 Å liegen sie deutlich unter der Summe der van der Waals-Radien [58], die im Fall von Phosphor und Wasserstoff zu 1.8 + 1.2 = 3.0 Å bestimmt wird.

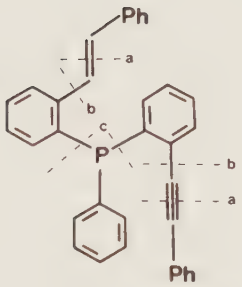
Die Möglichkeit der Ausbildung einer C-H····P-Wasserstoffbrücke, wie sie bei O, N, Cl etc. diskutiert wird [59], kommt hier vermutlich nicht in Betracht. Kurze intramolekulare Abstände können nämlich auch durch geometrische Faktoren erzwungen werden. Dies scheint hier der Fall zu sein. Allerdings sind beide Stilbensubstituenten so orientiert, daß H13 und H27 in Richtung des freien Elektronenpaars am Phosphor weisen, so daß eine gewisse elektronische Wechselwirkung nicht ganz auszuschließen ist.

Die Olefinbindungslängen müssen mit 1.304(7) Å im Vergleich zu der in den Internationalen Tabellen [60] angegebenen C=C-Doppelbindungslänge von 1.337(6) Å nach D.W.J. Cruickshank und A.P. Robertson [61] als signifikant kürzer bezeichnet werden. Interessanterweise finden auch C.J. Finder, M.G. Newton und N.L. Allinger [57] bei der Bestimmung der Molekülstruktur von trans-Stilben verkürzte zentrale Doppelbindungslängen von 1.318 und 1.295 Å.

1.2. Aufbau der Phosphine durch P-C-Bindungsknüpfung

1.2.1. Syntheseplanung

Nachdem die Phosphine 5b und c weder durch Reduktion der Oxide 3b und c noch auf dem Umweg über die Phosphinsulfide zugänglich waren, mußte eine alternative Synthese unter Vermeidung einer pentavalenten P-Stufe ausgearbeitet werden. Als Modellsubstanz diente hierzu das Phosphin 5b:



5b

Retrosynthetisch betrachtet bieten sich hierbei in erster Linie drei Bindungen zur Neuknüpung an:

a) die Doppel- und die Dreifachbindung
b) die o-C-C-Bindung
c) die P-C-Bindung

ad a) Zunächst müßten Triarylphosphine mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen in o-Stellung synthetisiert werden, die sich mit entsprechenden Reaktionspartnern gezielt zur trans-Doppel- bzw. zur Dreifachbindung umsetzen lassen.

ad b) Hier wären o-halogensubstituierte Triphenylphosphine denkbar, deren Halogenatome mit metallorganischen Methoden durch Phenylethenyl- bzw. Phenylethinylgruppen ersetzt werden könnten. Allerdings würde sich hier das Problem einer gezielten Substitution bei zwei möglichen aber verschiedenen Reaktionspartnern stellen.

ad c) Die Moleküle könnten aus den "vollständigen" Liganden (Stilben und Tolan) und entsprechenden Phosphorverbindungen direkt durch P-C-Bindungsknüpfung zusammen-

gesetzt werden. Das Problem der gezielten Substitution ließe sich durch den Einsatz von Schutzgruppen lösen.

Von diesen drei Möglichkeiten erschien Weg c), der auch bei der Darstellung von 1a-c gewählt worden war [1-3], am erfolgversprechendsten.

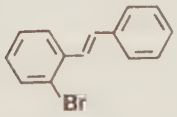
1.2.2. P-C-Bindungsknüpfung

Zur Knüpfung von P-C-Bindungen haben sich vor allem metallorganische Methoden bewährt [28,62]. Dabei werden in der Regel Grignard- oder Organolithiumverbindungen mit Phosphorhalogeniden umgesetzt:

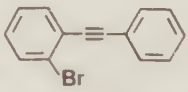
$$R_{3-n}PX_n + n\ XMgR' \longrightarrow R_{3-n}PR'_n + n\ MgX_2$$

$$R_{3-n}PX_n + n\ LiR' \longrightarrow R_{3-n}PR'_n + n\ LiX$$

Die für diese Arbeit relevanten Phosphine enthalten außer Phenyl (R) nur noch zwei andere mögliche Substituenten (R'): o-trans-Stilben und o-Tolan. Für die Darstellung der Organometallverbindungen mußte also zunächst o-Brom-trans-Stilben 8 und o-Bromtolan 9 synthetisiert werden.



8



9

Für 9 existiert eine von C. Beißner [63] und W. Winter ausgearbeitete Vorschrift, bei der als Zwischenstufe 8 auftritt. Die Umsetzung von 9 zur o-Lithiumverbindung mit

n-Butyllithium wurde von J.E. Mulvaney und L.J. Carr [64] beschrieben. Die Darstellung und Metallierung von 8 wird in Kap. 2., S. 49, ausführlich geschildert. Dabei wird als Metallierungsreagenz ebenfalls n-BuLi verwendet, da 8 mit Magnesium keine Grignard-Verbindung bildet. Vielfältige Versuche mit 9 haben schon früher gezeigt [63,65], daß auch o-Bromtolan nicht mit Mg reagiert*. Die Umsetzungen mit Phosphorhalogeniden erfolgen dann analog bestehender Vorschriften [8,22,66]: Unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß werden die Chlorphosphine so zu den in Ether vorgelegten Lithiumverbindungen getropft, daß die Lösungen gelinde sieden. Zur Vervollständigung der Reaktion wird stets noch 30 - 60 Minuten am Rückfluß gekocht.

1.2.3. Rein acetylensubstituierte Triphenylphosphine 1a-c

1a-c entstehen aus o-Lithiotolan und den entsprechenden Chlorphosphinen [1-3,8,22,23] in Ausbeuten von 86 % [2] bzw. 63 % [22] (1a), 42 % (1b) [1] und 42 % (1c) [3].

$$Ph_{3-n}PCl_n + n\ LiR^1 \longrightarrow Ph_{3-n}PR^1_n$$

1a-c

	n
1a	1
1b	2
1c	3

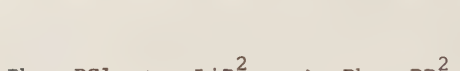
R^1 = o-Tolan

---

* Daß von 8 und 9 keine Grignardverbindungen zugänglich sind, bringt für die folgenden Versuche keine entscheidenden Nachteile. Ganz im Gegenteil ergeben Organolithiumverbindungen allgemein bessere Ausbeuten [67] und bei der Umsetzung mit Aminophosphinen weniger Nebenreaktionen [28,68] (s. Kap. 1.2.6., S. 35 ff.).

1.2.4. Rein olefinsubstituierte Triphenylphosphine 6a-c

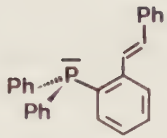
In analoger Weise sind die Phosphine 6a-c in Ausbeuten von 38 % (6a), 36 % (6b) und 32 % (6c) zugänglich:



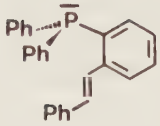
	n
6a	1
6b	2
6c	3

R^2 = o-trans-Stilben

Im Fall der einfach substituierten Spezies sollte eigentlich dasselbe Phosphin entstehen, das auch durch Wasseraddition an 1a und anschließender Reduktion erhalten wurde, nämlich 5a (s.S. 11). Es war jedoch aufgefallen, daß die Schmelzpunkte der Produkte aus beiden Darstellungsmethoden nicht übereinstimmten (5a : 83° C [22] und 6a : 98° C [69]. Einen weiteren Hinweis brachte die ^{31}P-NMR-Spektroskopie. Während bei 5a ein einziges Signal bei -14.2 ppm erscheint, zeigt 6a eine Resonanz bei -13.8 ppm und einen deutlich abgetrennten zweiten Peak bei -14.2 ppm, dessen Anteil laut Integration ca. 6% beträgt (jeweils $CHCl_3$, H_3PO_4 extern). Anhand von Molekülmodellen lassen sich in der Tat zwei Konformationsisomere realisieren, wobei der Stilbenrest einmal auf der Seite des freien P-Elektronenpaars und einmal auf der entgegengesetzten Seite liegt. Die räumlichen Modelle zeigen, daß I wohl die sterisch günstigere Konformation darstellt. Die beiden möglichen Konformationen sind in Abb. 3 dargestellt. Die Umwandlung der beiden Konformationsisomeren läßt sich prinzipiell auf zwei unterschiedliche Weisen realisieren: durch Inversion am P-Atom oder durch Rotation des Stilbenrestes um die P-C-Bindung. Nun liegt allerdings die Freie Aktivierungsenthalpie für die P-Inversion bei acyclischen Phosphinen in der Größenordnung von 29-36 kcal/mol [70a,71], so daß diese unter den gegebenen Bedingungen nicht ablaufen dürfte.



Konf. I

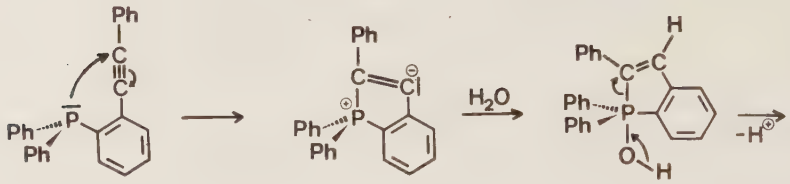


Konf. II

Abbildung 3: Zwei mögliche Konformationsisomere von 2-(Phenylethenyl)triphenylphosphin 5a bzw. 6a.

Die Daten der ^{31}P-NMR-Messungen weisen darauf hin, daß auch die freie Drehbarkeit um die entsprechende P-C-Bindung und damit die Umwandlung der beiden Konformeren ineinander durch die sperrige o-Stilbengruppe und die beiden Phenylringe am Phosphor behindert ist. Die Höhe der Energieschwelle für die Rotation um Aryl-N-Bindungen wird mit Werten bis zu 22 kcal/mol angegeben [70b], wobei diese im Fall von P-Aryl-Verbindungen sicherlich etwas niedriger liegen wird. Trotzdem wäre es denkbar, daß die Rotation so verlangsamt ist, daß im NMR-Experiment beide Konformationen nachweisbar sind. Ein Versuch der Konformationszuordnung von 5a und 6a, begründet durch ihre Darstellungsmethode, wird im folgenden unternommen. Zunächst scheint es plausibel anzunehmen, daß bei der P-C-Bindungsknüpfung (Darst. von 1a und 6a, s.S. 29+30) stets das sterisch günstigere Konformere (I) gebildet wird. Wenn nun aber 5a die andere Konformation (II) besitzt, muß während der Reaktionsfolge 1a ⟶ 3a ⟶ 5a eine Inversion am Phosphor stattfinden. Da die Reduktion von Phosphinoxiden mit $HSiCl_3$ in der Regel unter Retention verläuft [38], muß das Umklappen schon bei der Wasseraddition 1a ⟶ 3a vonstatten gehen. Der genaue Verlauf und die Konformationsumkehr (I(1a) ⟶ II(3a)) lassen sich an dem von W. Winter

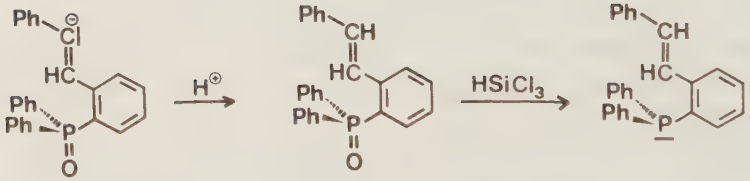
für die Wasseraddition vorgeschlagenen Mechanismus [3] verdeutlichen:



1a

1a'

(Konf. I)



1a"

3a

5a

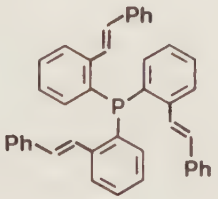
(Konf. II)

Der intramolekulare, nukleophile Angriff des Phosphors an die Dreifachbindung führt zu einer tetravalenten ionischen Zwischenstufe, die sich mit Wasser zum Hydroxyphosphoran (1a') stabilisiert. Aus dieser trigonalen Bipyramide entsteht durch Ringöffnung das Phosphinoxid-carbanion (1a"), womit die Inversion vollzogen ist. Ein Proton neutralisiert (1a") zu 3a, welches unter Retention mit $HSiCl_3$ zum Phosphin 5a (Konformationstyp II) reduziert wird.

Dieser Reaktionsverlauf stimmt mit den Vorstellungen über die Stereochemie von pentakoordinierten Phosphorverbindungen, bzw. Reaktionszwischenstufen überein (s. R. Luckenbach [72]). Bei trigonal bipyramidalen Molekülen sind demnach die axialen Bindungen in der Regel länger und schwächer als die äquatorialen. Ein apicaler Angriff und ein apicaler Austritt sind daher die bevorzugten Wege bei Bindungsneubildung und Bindungsbruch.

Die endgültige Klärung der Frage, ob tatsächlich zwei Konformationsisomere vorliegen muß ebenso wie die Zuordnung der Konformation temperaturabhängigen NMR-Messungen bzw. einer Röntgenstrukturanalyse vorbehalten bleiben. Für das Phosphin 6b, das als Folgeprodukt bei der Reduktion von 3b durch Hydrosilylierung von 5b entsteht (s.S. 12, Röntgenstruktur S. 19), eröffnet sich hier eine schnelle, einfache und ergiebige Darstellungsweise.

Eine bisher unbekannte Verbindung stellt das dreifach substituierte 2,2',2"-Tris(trans-phenylethenyl)triphenylphosphin 6c dar.



6c

6c fällt als leicht gelbes Öl an, das trotz vielfältiger Versuche nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Eine eindeutige Identifizierung erfolgte mit spektroskopischen Methoden.
Die im Vergleich zur Darstellung von 1a-c niedrigeren Ausbeuten bei 6a-c resultieren zum einen aus einer geringeren Reaktivität von o-Lithiostilben gegenüber o-Lithiotolan (sterische Hinderung durch die olefinischen H-Atome). Zum anderen führt der bei der Metallierung nötige n-Butyllithium-Überschuß (s.S. 52) durch Nebenreaktionen sicherlich zu Ausbeuteverlusten.
Die allgemein niedrigen Ausbeuten sind nicht zuletzt auf die Notwendigkeit einer chromatographischen Reinigung und die Oxidationsempfindlichkeit tertiärer Phosphine auf der Säule zurückzuführen.

1.2.5. Gemischt substituierte Triphenylphosphine 5b-d *

Während die unter 1.2.3. und 1.2.4. beschriebenen Umsetzungen zu einheitlichen Produkten führen, tritt bei der Darstellung von 5b-d das Problem der Bildung von Produktgemischen auf. Durch die extrem hohe Reaktivität der P-Cl-Bindung gegenüber Organolithiumverbindungen gelingt es nicht, durch stöchiometrische Ansätze bei Phosphinen mit zwei oder drei Chlorsubstituenten nur eine bzw. zwei P-Cl-Gruppen zur Reaktion zu bringen. Vielmehr kommt es in gewissem Ausmaß stets zur Abreaktion aller Halogenfunktionen. Ein Teil der Chlorphosphine kommt dadurch gar nicht zur Reaktion und führt in der folgenden Umsetzung mit dem anderen Substituenten zu einem zweiten Nebenprodukt (vgl. dazu auch die von K. Issleib und W. Seidel beschriebenen Umsetzungen von PCl_3 mit Grignardverbindungen [73]). Eine selektive Darstellung von Phosphinen mit verschiedenen Substituenten durch sukzessive Einführung der Reste scheidet somit aus.

---

* Die Einführung des Buchstabens d wird nötig, da bei der trisubstituierten Spezies zwei unterschiedliche Kombinationsmöglichkeiten bestehen.

Ähnliche Ergebnisse erhält man, wenn den Chlorphosphinen o-Lithiotolan und o-Lithiostilben im gewünschten stöchiometrischen Verhältnis angeboten wird. Legt man z.B. bei der Darstellung von 5b (PhPR^{1}R^2) ein Gemisch aus gleichen Teilen der metallierten Aromaten R^1(o-Tolan) und R^2(o-Stilben) vor und tropft Dichlorphenylphosphin zu, so entstehen die Produkte PhPR^{1}R^1 (1b), PhPR^{1}R^2 (5b) und PhPR^{2}R^2 (6b) im Verhältnis von ca. 1:2:1 (optische Abschätzung im Dünnschichtchromatogramm). Dies entspricht den statistischen Erwartungen.
Die Trennung der entstandenen Phosphine ist aufgrund ihrer engen strukturellen Verwandtschaft nur mit Hilfe aufwendiger präparativer HPLC-Methoden zu bewältigen. Die hohe Oxidationsbereitschaft der tertiären Phosphine führt bei dieser Art von Chromatographie wegen des großen Säulenvolumens und der erheblichen Mengen an benötigtem Eluiermittel zu enormen Ausbeuteverlusten.

Um also bei der Darstellung unterschiedlich substituierter Triphenylphosphine einheitliche Reaktionsprodukte zu erhalten, muß ein Syntheseweg beschritten werden, der es erlaubt, die verschiedenen Liganden gezielt nacheinander durch P-C-Bindungsknüpfung einzuführen. Zu diesem Zweck ist es notwendig, einzelne Phosphorvalenzen vorübergehend durch eine Schutzgruppe zu blockieren.

1.2.6. Gezielte Synthese mit Hilfe der Diethylamino-Schutzgruppe

Als Schutzgruppe für Chlorphosphine bei der Synthese von Phosphinen mit unterschiedlichen Substituenten hat sich Diethylamin als besonders geeignet erwiesen [74-76].
Im folgenden Schema ist der Reaktionsverlauf am Beispiel von 5b aufgezeigt:

$PhPCl_2 \xrightarrow{2HNEt_2} PhPClNEt_2 \xrightarrow{LiR^1} PhPR^1NEt_2 \xrightarrow{HCl}$

10b 11b

$PhPR^1Cl \xrightarrow{LiR^2} PhPR^1R^2$

12b 5b

R^1 = o-Tolan
R^2 = o-Stilben

Die Vorteile von Diethylamin als Schutzgruppe:

- Die Chloratome der Ausgangsverbindungen ($PhPCl_2$ bzw. PCl_3) können stufenweise in einfachen Reaktionen und hohen Ausbeuten durch die Aminogruppe ersetzt werden [73,76-79].
- Die P-N-Bindung ist im Vergleich zur P-Cl-Bindung um einiges reaktionsträger [67,78], so daß sie von Organolithiumverbindungen nicht angegriffen wird [28,68]. Bei Verwendung von Grignardverbindungen sind dagegen Nebenreaktionen beobachtet worden [28,68,78].
- Die Spaltung der P-N-Bindung durch Chlorwasserstoff gelingt ebenso leicht wie ihre Bildung.

a) Darstellung der Ausgangsverbindungen

Schon 1903 beschrieb A. Michaelis [77] den einfachen und wirkungsvollen Weg zu Aminochlorphosphinverbindungen durch Aminolyse von Phosphorhalogeniden. Präparative Bedeutung erlangte diese Methode allerdings erst, als sie von A.B. Burg und P.J. Slota [76] 1958 wieder aufgegriffen und im folgenden von K. Issleib und W. Seidel [73], bzw. H. Nöth und H.J. Vetter [78] ausführlich beschrieben wurde.

Durch Variieren der Amin-Menge lassen sich aus PCl_3 gezielt $PCl_2(NR_2)$, $PCl(NR_2)_2$ oder $P(NR_2)_3$ darstellen. Um eine kontrollierte, stufenweise Solvolyse zu ermöglichen, werden die Reaktionen üblicherweise unter Kühlung durch-

geführt. Die Verwendung von Diethylamin [73,79] bringt gegenüber dem gasförmigen Dimethylamin Vorteile bei der Handhabung.

Für die folgenden Umsetzungen mußten drei Aminochlorphosphine dargestellt werden: $PhPClNEt_2$ (10b), PCl_2NEt_2 (10c) und $PCl(NEt_2)_2$ (10d).

$$Ph_{3-(m+n)}PCl_{m+n} + 2n\ HNEt_2 \longrightarrow Ph_{3-(m+n)}PCl_m(NEt_2)_n + H_2\overset{\oplus}{N}Et_2\ Cl^{\ominus}$$

10b-d	m	n
10b	1	1
10c	2	1
10d	1	2

Ein Nachteil dieser Methode ist die große Menge des anfallenden Diethylaminohydrochlorids. Dabei ergeben sich erhebliche Probleme bei der Reaktionsführung und bei der Aufarbeitung. Da das Hydrochlorid zudem in gewissem Maß flüchtig ist, ist es selbst nach mehrfachen Reinigungsdestillationen ein steter Begleiter der Aminochlorphosphine 10b-d. Allgemein wird angenommen [79,80], daß dies auch die Ursache für die Abweichungen der Elementaranalysen und deren Nichtreproduzierbarkeit ist.
Eine elegante Variante, die diese Probleme vermeidet, wurde von S. Chan et al. [80] ausgearbeitet (hier am Beispiel von 10d formuliert und im Experiment ausgeführt):

$$2\ HNEt_2 \xrightarrow{BuLi} 2\ LiNEt_2 \xrightarrow{PCl_3} \underset{10d}{PCl(NEt_2)_2} + 2\ LiCl$$

Das anfallende Lithiumchlorid bereitet bei der Aufarbeitung keine Schwierigkeiten. Da diese Methode jedoch sehr teuer ist und zudem schlechtere Ausbeuten liefert, wurde bei der Darstellung von 10b-d stets die Vorgehensweise

von K. Issleib und W. Seidel [73] mit kleinen Abwandlungen gewählt. Die Ausbeuten betragen 58 % (10b), 73 % (10c), 53 % (10d) und 31 % (10d) [80].

Die ^{31}P-NMR-Resonanzen der Aminochlorphosphine erscheinen bei sehr tiefem Feld. Dabei läßt sich für die in 10b-d gebundenen Substituenten folgende Reihe steigender Entschirmung aufstellen:

$$Ph < NEt_2 < Cl$$

Für 10b liegen in der Literatur zwei sehr unterschiedliche Werte vor [81,82] (s. Tab. 3). Die hier erhaltenen Ergebnisse bestätigen die Messungen von R. Schmutzler [81].

Tabelle 3: ^{31}P-Resonanzen von 10b-d im Vergleich mit den Literaturwerten.

Verbindung	$^{31}P\{^1H\}$-FT-NMR, δ ($CDCl_3$, H_3PO_4 ext.)	Lit.-Wert	Lit.
$PhPClNEt_2$ (10b)	+ 142	+ 140 + 118	81 82
$P(NEt_2)_3$	-	+ 118.2	47
$PCl(NEt_2)_2$ (10d)	+ 152	+ 154	83
PCl_2NEt_2 (10c)	+ 162	+ 163	83
PCl_3	-	+ 219.4	47

Zwei Eigenschaften dieser Verbindungsklasse sollten bei den präparativen Arbeiten besonders beachtet werden:

- Die starke Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit: Während an feuchter Luft langsame Zersetzung eintritt, kommt es bei direktem Kontakt mit Wasser zu explosions-

artigen Hydrolysen unter Feuererscheinungen [28,78].

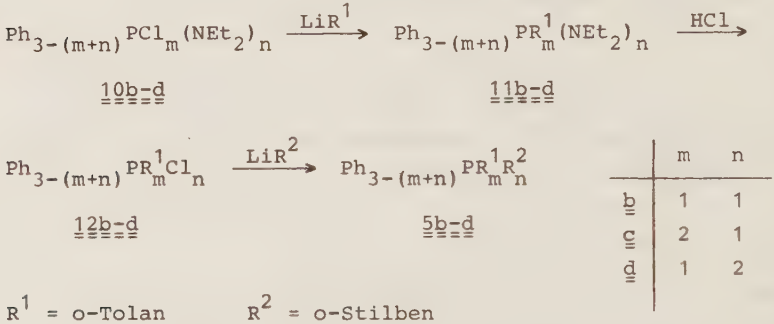
- Die Giftigkeit:
  Bei allen drei Verbindungen 10b-d handelt es sich um schwerbewegliche Flüssigkeiten von äußerst unangenehmem Geruch. Besonders bei 10c kann das Einatmen schlagartig Brechreiz, Übelkeit und Kopfschmerzen auslösen.

Ein umsichtiges Experimentieren in gut funktionierenden Abzügen und unter Feuchtigkeitsausschluß ist daher unbedingt erforderlich. Bei längerer Lagerung müssen 10b-d im Exsikkator unter Schutzgas aufbewahrt werden.

b) Das Eintopfverfahren

Die so erhaltenen Aminochlorphosphine können nun mit o-Lithiotolan umgesetzt werden. Dazu wird die metallierte Verbindung 9 in absolutem Ether bei Raumtemperatur vorgelegt und eine konzentrierte, etherische Lösung von 10b, c oder d so zugetropft, daß die Lösung gelinde siedet. Da die P-N-Bindung von Organolithiumverbindungen in der Regel nicht angegriffen wird [28,68], sind bei der Bildung der Aminoarylphosphine 11b-d keine Nebenreaktionen zu erwarten. Der Austausch der Aminoschutzgruppe in 11b-d gegen Chlor erfolgt sehr leicht und nahezu quantitativ durch Einleiten von Chlorwasserstoff. Wird dieser nicht in berechneter Menge aus NH_4Cl und konz. H_2SO_4 gebildet [73], sondern aus Druckgasflaschen entnommen, so muß ein größerer Überschuß vermieden werden, da dieser nachfolgende metallorganische Reaktionen (Umsetzung mit Lithiumorganylen) erheblich stört. Eine Möglichkeit, die HCl-Menge zu bemessen, besteht in der Zugabe von Methylorange und im Abbruch der Gaseinleitung beim Farbumschlag [84]. Ein anderer "Indikator" ist die Wärmetönung der Reaktion. Nach einer kurzen Induktionsperiode kommt sie rasch in Gang und klingt nach vollständiger Umsetzung schnell wieder ab.

Die entstandenen Arylchlorphosphine 12b-d können nun mit o-Lithiostilben zu den Phosphinen 5b-d umgesetzt werden. Dabei wird in der gleichen Weise vorgegangen wie bei der Bildung von 11b-d. Eine Übersicht über diese mehrstufige Synthese gibt folgendes Reaktionsschema:



	m	n
b	1	1
c	2	1
d	1	2

Da sowohl 11b-d als auch 12b-d aufgrund ihrer Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit nicht chromatographiert werden konnten und wegen ihrer thermischen Instabilität auch nicht unzersetzt destillierbar waren (näheres über die Umlagerungen beim Erhitzen von 12b und c s. Kap. 3.1., S. 54 ff.), wurde die Reaktionsfolge 10b-d ⟶ 5b-d als Eintopfverfahren durchgeführt. Dies war bei ähnlichen Umsetzungen schon mit Erfolg praktiziert worden [84].

Bei einer solchen dreistufigen zeitsparenden Eintopfreaktion kommt es ganz unvermeidlich zur Ansammlung von Verunreinigungen im Endprodukt. So führen die in der ersten metallorganischen Reaktion (Einführung des Tolanrestes) nicht umgesetzten P-Cl-Funktionen in der zweiten Reaktion mit o-Lithiostilben zu Phosphinnebenprodukten. Außerdem kann der zur Metallierung von o-Bromstilben nötige n-Butyllithium-Überschuß (s.S.52) in Konkurrenz zu o-Lithiostilben treten. Da die Metallierung von o-Bromtolan 9 und -stilben 8 zudem nicht ganz quantitativ ver-

läuft, bzw. die entstandenen Lithiumorganyle nicht vollständig abreagieren, sind im Produkt stets erhebliche Tolan- und Stilbenmengen vorhanden. Nicht zuletzt führt die thermische Labilität von 12b und c durch Umlagerungen zu Verunreinigungen. Aus diesen Gründen ist es notwendig, die gebildeten Phosphine 5b-d nach Hydrolyse und Abziehen des Lösungsmittels säulenchromatographisch zu isolieren. Dabei erhält man farblose Öle, aus denen sich im Falle von 5b und c nach Zugabe von n-Hexan und mehrtägigem Stehen im Kühlschrank farblose Kristalle abscheiden (Fp.: 86-88° C (5b) bzw. 148° C (5c)).
Aufgrund der möglichen Nebenreaktionen und der schon erwähnten prinzipiellen Probleme bei der Chromatographie von tertiären Phosphinen (s.S. 34) ist es nicht erstaunlich, daß die Ausbeuten über alle drei Stufen nur bei ca. 10 % liegen (9 % (5b), 12 % (5c) und 11 % (5d)).

Eine Umkehrung der Vorgehensweise (indem zuerst Stilben und dann Tolan eingeführt wird) brachte keine sichtbare Änderung des Reaktionsverlaufes. Die P-C-Bindungen wurden daher stets in der oben geschilderten Reihenfolge geknüpft.

1.3. Spektroskopie der Phosphine

Die Phosphine 5a-d und 6a-c wurden durch ^{31}P-NMR-, ^{1}H-NMR-, IR- und Massenspektren, sowie Elementaranalysen ausreichend charakterisiert (s. auch Exp. Teil). Auf einige interessante spektroskopische Aspekte dieser Substanzklasse soll im folgenden eingegangen werden.

1.3.1. ^{31}P-NMR-Spektroskopie

Die $^{31}P\left\{^{1}H\right\}$-FT-NMR-Spektren der untersuchten Triarylphosphine (1a-c, 5a-d und 6a-c) in Chloroform zeigen gegenüber H_3PO_4 als externem Standard durchweg Hochfeldverschiebungen zwischen -8.5 und -33.3 ppm. Auffällig ist

dabei der unterschiedliche Einfluß der Substituenten auf das Ausmaß der Hochfeldverschiebung. So ist eine deutliche Steigerung vom Phenyl- über Tolan- zum Stilbenrest zu beobachten. Aus den ppm-Werten der rein acetylensubstituierten 1a-c bzw. der rein olefinsubstituierten 6a-c (und 5a) lassen sich durchschnittliche Hochfeldverschiebungsfaktoren (x_{Tolan} bzw. $x_{Stilben}$) beim Ersatz von Phenyl durch o-Tolan bzw. o-Stilben ermitteln. Damit können die Spektren aller untersuchter Phosphine mit einer Genauigkeit größer als ± 2 ppm (maximale Abweichung 1.7, durchschnittliche 0.9 ppm) vorausberechnet werden. Als Bezugspunkt dient Triphenylphosphin mit $\delta = -5.9$ [47]. Es ergibt sich ein einfacher additiver Zusammenhang:

$$\delta = - \left[|\delta_{PPh_3}| + m\, x_{Tolan} + n\, x_{Stilben} \right]$$

mit m = Zahl der durch o-Tolan ersetzten Phenylreste
n = Zahl der durch o-Stilben ersetzten Phenylreste

und $x_{Tolan} = 3.5$
$x_{Stilben} = 9.0$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt:

Tabelle 4: ^{31}P-NMR-Daten der untersuchten, orthosubstituierten Triphenylphosphine. Alle Werte beziehen sich auf $CHCl_3$-Lösungen gegenüber wässriger H_3PO_4 als externem Standard.

Verbindung	Exp. Wert	Ber. Wert	Lit.
PPh_3	- 5.9	-	47
PPh_2R^1 (1a)	- 8.5	- 9.4	22
PPh_2R^2 (5a)	- 14.2	- 14.9	22
(6a)	- 13.8		
$PPhR_2^1$ (1b)	- 11.9	- 12.9	22
$PPhR_1^1R_1^2$ (5b)	- 18.2	- 18.4	22
	- 17.5		69
$PPhR_2^2$ (6b)	- 23.8	- 23.9	22
	- 23.0		
PR_3^1 (1c)	- 18.1	- 16.4	22
$PR_2^1R^2$ (5c)	- 23.4	- 21.9	69
$PR^1R_2^2$ (5d)	- 26.0	- 27.4	69
PR_3^2 (6c)	- 33.3	- 32.9	69

1.3.2. ^{1}H-NMR-Spektroskopie

Da die synthetisierten Phosphine ausschließlich olefinische und/oder aromatische Protonen enthalten, die alle im Bereich zwischen 6.5 und 8.0 ppm in Resonanz treten, sind die ^{1}H-Spektren in der Regel nicht sehr aussagekräftig. Lediglich die Kopplungskonstanten im AB-System der olefinischen Stilbenprotonen geben Hinweise auf die

Olefinkonfiguration. Während cis-Stilben bei höherem Feld (δ = 6.55 [85]) mit einer Kopplungskonstanten von ca. 11 Hz erscheint, tritt trans-Stilben bei δ = 7.10 [85] und einer Kopplungskonstanten von 16 Hz in Resonanz [40]. Genau diese 16 Hz-Aufspaltung wird in allen stilbenhaltigen Phosphinen gefunden und ist ein Beleg für deren trans-Konfiguration.

1.3.3. IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren der Phosphine 1a-c, 5a-d und 6a-c sind sich alle sehr ähnlich. Wichtige Hilfen zur Strukturabsicherung liefern die schwache aber charakteristische C≡C-Streckschwingung der Acetylengruppe um 2200 cm^{-1} und die trans-Olefinen eigene, sehr starke C-H-out-of-plane-Schwingung bei 960 cm^{-1} [40,85].
Cis-Olefine dagegen zeichnen sich durch Banden bei 915 und 780 cm^{-1} [86] aus. Die Phosphinoxide geben sich durch eine sehr starke Bande bei 1180-1190 cm^{-1} (P=O-Streckschwingung) zu erkennen.

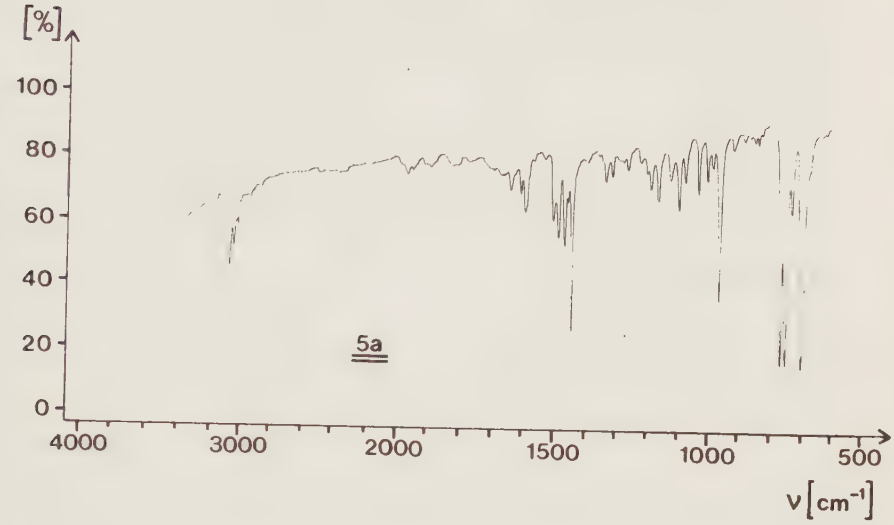
Allen Spektren der tertiären Triarylphosphine 1a-c, 5a-d und 6a-c sind folgende Banden gemeinsam:

2950-3060 (s , mehrere Banden) aromatische C-H-Valenz-; 1595-1600(s-m) und 1580(s-m) C=C-Valenz-;1480-1495(m-st), 1450-1455(m-st) und 1430-1440(m-st) Ringschwingungen; 1250(s), 1120(s), 1070(s), 1020-1030(s); 750-755(st), 720-740(m-st) ortho-disubstituierte Benzole und 685-690(st) aromatische C-H-Deformation*.

---

* s : schwache, m : mittlere und st : starke Absorption. Alle Verbindungen wurden als KBr-Preßling gemessen, $[cm^{-1}]$.

Zur Verdeutlichung sind exemplarisch die IR-Spektren von 5a und 5d wiedergegeben:



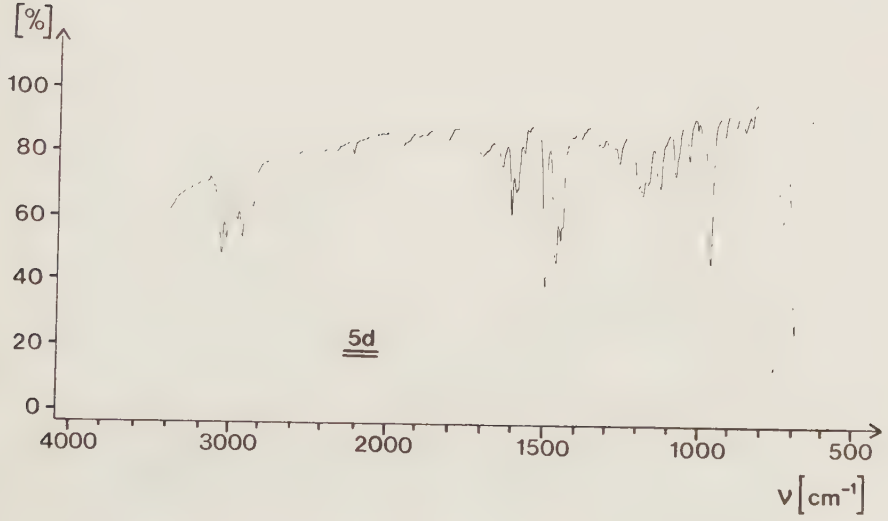


Abbildung 4: IR-Spektren von 5a und 5d (KBr)

1.3.4. Massenspektroskopie

Die Massenspektren der untersuchten Phosphine (s. Tab. 5) sind durch ein allgemeingültiges Zerfallsschema geprägt, wobei sich die Intensitäten der Peaks oft sehr unterscheiden.
Im folgenden sind die wichtigsten Produktionen (M^+-R) und die Fragmentionen (R^+) aufgelistet, die das immer wiederkehrende Gesamtbild der Spektren ausmachen:

Produktionen:	Bsp.: 5c
M^+	564
M^+ -Phenyl	487
M^+ -2Phenyl	407
M^+ -Tolan/Stilben	386
M^+ -(Phenyl+Tolan/Stilben)	307

Fragmentionen:	
Phenyl	77
C_7H_7 (Aromaten)	91
P+Phenyl	107
Phenyl-CH-Phenyl	165
Tolan/Stilben	176/178
P+Tolan/Stilben	207

Die Tatsache, daß sich die Molekulargewichte der mono-, di- und trisubstituierten Vertreter derselben Verbindungsklasse um jeweils exakt 100 Masseneinheiten unterscheiden, macht die Ähnlichkeit der Spektren auch noch numerisch augenscheinlich.

Tabelle 5: Massenspektren der Phosphine 1a-c, 5a-d und 6b,c;
Direkteinlaß, 70 eV Elektronenenergie,
Temperatur der Ionenquelle 200 (bei 1b-c 250° C); 6a s. 5a.

Verbindung	m/e(%)
1a	361(100,M^+), 283(26), 252(16), 207(6), 183(15), 178(6), 165(4), 107(4), 77(3).
1b	462(100,M^+), 385(33), 352(12), 307(23), 286(43), 252(13), 207(13), 183(10), 178(7), 165(9), 107(7), 77(3).
1c	562(27,M^+), 485(11), 407(5), 386(100), 354(12), 307(50), 287(15), 252(8), 207(11), 183(5), 178(22), 165(7), 154(8), 107(3), 77(4).
5a	364(100,M^+), 287(51), 253(5), 209(9), 183(20), 178(10), 165(9), 108(4), 91(5), 77(3).
5b	464(13,M^+), 387(13), 307(3), 286(100), 271(15), 253(21), 207(20), 178(19), 165(15), 107(4), 91(12), 77(7).
5c	564(100,M^+), 487(69), 407(4), 386(97), 354(14), 307(53), 278(16), 243(15), 207(13), 178(28), 165(14), 107(4), 89(7), 77(4).
5d	566(1,M^+), 489(1), 474(1), 388(100), 311(22), 307(8), 207(5), 178(25), 165(9), 155(12), 91(5), 77(3).
6b	466(100,M^+), 389(36), 375(52), 287(4), 252(5), 194(16), 178(17), 165(11), 107(2), 91(10), 77(2).
6c	568(70,M^+), 491(18), 477(100), 406(27), 388(29), 315(29), 283(8), 265(19), 252(13), 193(29), 178(53), 165(24), 91(41), 77(9).

Das gemeinsame Zerfallsschema wird bei der Gegenüberstellung der Spektren von 5b und 5c deutlich:

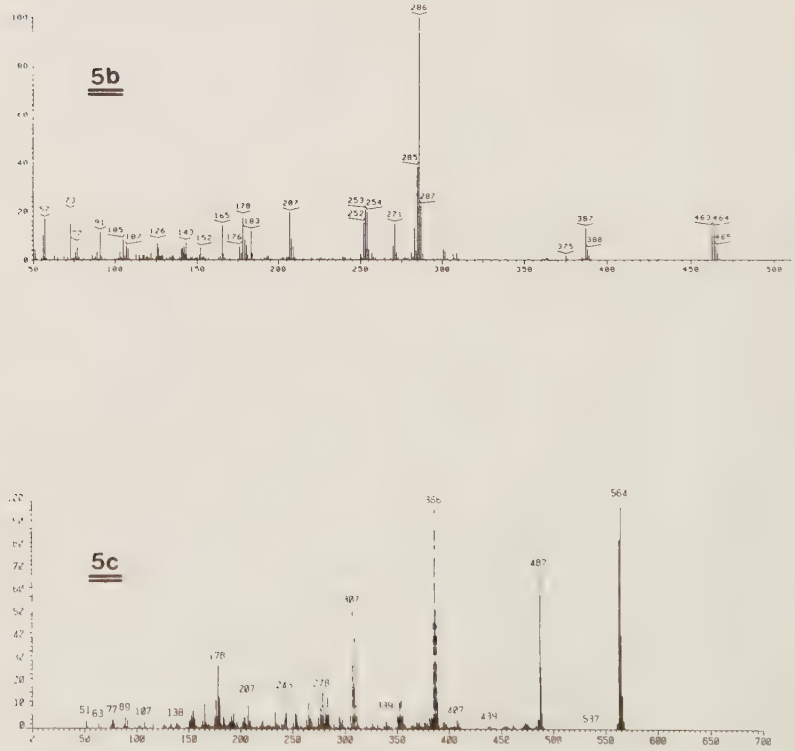


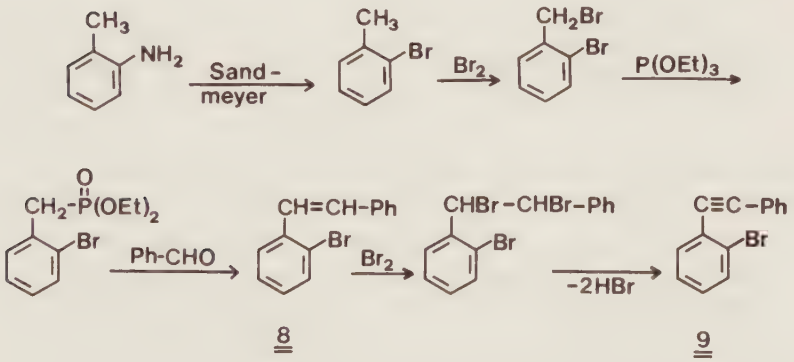
Abbildung 5: Massenspektren von 5b und 5c
(Direkteinlaß, 70 eV Elektronenenergie,
200° C Temperatur der Ionenquelle)

2. Darstellung und Metallierung von o-Brom-trans-Stilben 8

2.1. Darstellung

a) Horner-Variante der Wittig-Reaktion

O-Brom-trans-Stilben 8 und o-Bromtolan 9 können nach einer von C. Beißner [63] und W. Winter ausgearbeiteten Vorschrift erhalten werden (s.S. 28):



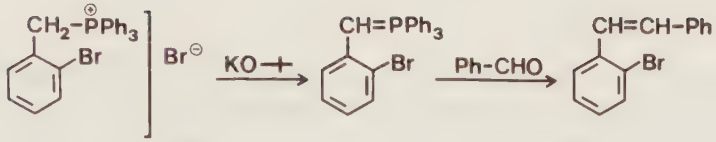
8 9

Im entscheidenden Schritt dieser 6-stufigen Synthese wird der Phosphonester mit frisch destilliertem Benzaldehyd (10%-iger Überschuß) in absolutem DMF unter Verwendung von Natriummethylat-Lösung als Base zum Olefin 8 umgesetzt. Besonders interessant war nun das cis/trans-Verhältnis des Produkts dieser Wittig-Horner-Varianten, das bei der Weiterreaktion zu 9 nicht von Bedeutung ist, und daher noch nicht näher untersucht wurde [63]. Im Hinblick auf die stereoselektive trans-Olefinbildung bei

der Wasseraddition (s.S. 9) war im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Isolierung der trans-Komponente das eigentliche Syntheseziel. Im Dünnschichtchromatogramm (Petrolether, Siedepunktsbereich 30-50° C) läßt sich das Isomerengemisch auftrennen (R_F-Werte : cis 0.38, trans 0.34) und das cis/trans-Verhältnis abschätzen. Es liegt bei ca. 70-80 % auf Seiten der thermodynamisch stabileren trans-Konfiguration. Die Differenz der Siedepunkte (cis : $Kp_{0.5}$ = 121 [86] und trans : $Kp_{0.55}$ = 145° C [86]) reicht aus, um durch zweifache Vakuumdestillation (verspiegelte 20cm-Vigreux-Kolonne) eine saubere Fraktion der höhersiedenden trans-Komponente ($Kp_{0.02}$ = 120-125° C) zu erhalten. Dabei hat sich gezeigt, daß eine vollständige Abtrennung von unumgesetztem Phosphonester, dessen Siedepunkt genau in dasselbe Temperaturintervall fällt ($Kp_{0.1}$ = 125-129° C), eigentlich das größere Problem darstellt. Die Reinheit des Produkts kann dünnschichtchromatographisch abgeschätzt, und mit Hilfe der ^{1}H-NMR-Spektroskopie exakt überprüft werden. Die olefinischen Wasserstoffatome von cis- und trans-o-Bromstilben unterscheiden sich nämlich genau wie beim Stilben selbst sowohl in ihrer chemischen Verschiebung als auch in der zugehörigen Kopplungskonstanten (vgl. Kap. 1.3.2., S. 43). Eventuelle Verunreinigungen durch den Phosphonester geben sich durch Signale im aliphatischen Bereich zu erkennen.

b) Wittig-Reaktion

Ein alternativer Weg kann über die klassische Wittig-Reaktion beschritten werden. Dabei setzt man statt des Phosphonesters das entsprechende Phosphoniumsalz ein. Durch Zugabe von Kalium-tert.-butanolat wird ein Phosphinalkylen gebildet, das mit Benzaldehyd zum Olefin 8 abreagiert.



8

Dünnschichtchromatographische Abschätzungen ergeben ein cis/trans-Verhältnis von ca. 1:1. Im Gegensatz zu der unter a) beschriebenen Horner-Varianten, muß hier außer auf Feuchtigkeitsausschluß auch auf die Sauerstoffempfindlichkeit des Ylids geachtet werden.

c) Wittig-Reaktion unter Zusatz von Phenyllithium

M. Schlosser und K.F. Christmann [87] beschreiben eine trans-selektive Darstellung von Arylalkylolefinen unter Zusatz von Phenyllithium. Dabei werden Isomerengemische erhalten, in denen der trans-Anteil im allgemeinen 95 % übersteigt. Dieselben Olefine, mittels konventioneller Wittig-Reaktion dargestellt, liegen zu maximal 75 % in Form der trans-Komponente vor [87].
Analoge Versuche mit Phenyllithium bei der Darstellung von 8 führten erstaunlicherweise zu einem cis/trans-Verhältnis von etwa 2:1.

Da die Methode a) die einfachste Reaktionsführung erlaubt und die besten Ausbeuten an trans-Olefin liefert, wurde 8 stets nach diesem Verfahren dargestellt.

2.2. Metallierung

a) Grignardierung

Trotz vielfältiger Versuche ist es nicht gelungen, von o-Brom-stilben 8 eine Grignardverbindung zu erhalten. Die Reaktion ist weder durch Aktivierung der Magnesiumspäne (Anätzen mit J_2, Zugabe von Br_2, CH_2Br_2 oder CCl_4) noch durch eine Reaktionsführung in siedendem THF in Gang zu bringen.

Auch bei o-Bromtolan 9 sind bisher alle Versuche einer Umsetzung mit Mg gescheitert [63,65]. Zur Metallierung von 8 und 9 müssen daher lithiumorganische Methoden herangezogen werden.

b) Metallierung mit n-Butyllithium

Zur Herstellung von Aryllithium-Verbindungen aus aromatischen Halogeniden wird im allgemeinen n-Butyllithium verwendet [62,88]. Daß diese Reaktion auch bei sterisch anspruchsvollen Systemen gut verläuft, zeigt die Lithiierung von 2-Brom-1,3,5-tri-tert.-butylbenzol mit n-BuLi, die in 60 %-iger Ausbeute gelingt [89].

Auch bei 8 läßt sich dadurch ein nahezu quantitativer Austausch von Brom gegen Lithium erreichen. Normalerweise werden solche Metallierungsreaktionen bei tiefen Temperaturen durchgeführt [64,90]. So erhält man bei der Umsetzung von o-Bromtolan 9 mit BuLi die besten Ergebnisse bei Kühlung im Eis/Kochsalz-Kältebad. Bei der Herstellung von o-Lithiostilben hat sich jedoch gezeigt, daß keine Kühlung erforderlich ist. Allerdings sind für einen vollständigen Br/Li-Austausch zwei Äquivalente Butyllithium notwendig. Zunächst mußte angenommen werden, daß zusätzlich ein olefinisches H-Atom durch Lithium ersetzt worden war. Um dies zu prüfen, wurde das Metallierungsprodukt mit D_2O hydrolysiert und massenspektroskopisch

untersucht. Demnach handelt es sich um ein einfach deuteriertes Stilben der Summenformel $C_{14}H_{11}D$. Daß die Doppelbindung nicht metalliert worden ist, zeigt sich zudem im ^{1}H-Spektrum des deuterierten Produkts. Im Vergleich zu trans-Stilben ist das AB-System der Olefin-Wasserstoffatome unverändert. Eine Metallierung der Doppelbindung ist damit auszuschließen. Vermutlich wird ein Äquivalent BuLi durch Komplexierung an das Olefin gebunden. Daß in solcher Weise locker koordiniertes Butyllithium in metallorganischen Folgereaktionen, wie sie in Kap. 1.2. beschrieben werden, zu Nebenprodukten führen kann, ist leicht einsichtig. Tatsächlich waren bei einigen Umsetzungen mit so dargestelltem o-Lithiostilben Verunreinigungen durch butylhaltige Phosphine nachweisbar.

So konnte z.B. bei der Darstellung von 5d mit Hilfe der Aminoschutzgruppenmethode (s.Kap. 1.2.6., S. 39) als erste Fraktion bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung ein Produkt der Masse 908 isoliert werden. Im ^{1}H-NMR-Spektrum findet man Signale von aliphatischen Protonen, die für das Vorhandensein von Butylgruppen sprechen. Der Molekülpeak und das Zerfallsschema des Massenspektrums sowie das IR-Spektrum sprechen für eine dimere Struktur mit einer möglichen Zusammensetzung: $P_2O(Stilben)_4(Butyl)_2$. Mit einem tetraedrischen Phosphinoxid, einem pentavalenten Phosphor und einer P-P-Bindung ließe sich folgender Strukturvorschlag machen, der mit den erhaltenen Spektren in Einklang stünde:

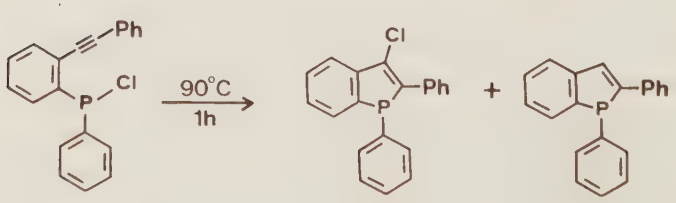
$$(Stilben)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}\text{-}P(Stilben)_2(Butyl)_2$$

Eine exakte Strukturaufklärung wurde nicht vorgenommen.

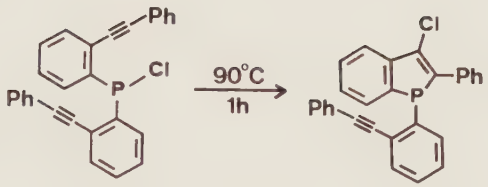
3. Cyclisierung zum Phosphindolsystem

3.1. Thermische Cyclisierung von 12b und c

Bei der Darstellung von 5b-d waren im Dünnschichtchromatogramm stets hellblau fluoreszierende Nebenprodukte aufgetreten (s. Kap. 1.2.6.b), S. 40). Den entscheidenden Hinweis zur Aufklärung dieser Nebenreaktion brachte der Versuch einer Reinigungsdestillation von 12c. Dabei zeigte sich, daß dieses Chlorphosphin thermisch labil ist und bei höheren Temperaturen quantitativ in ein hellblau fluoreszierendes Produkt umgewandelt wird. Das gleiche gilt für 12b, während bei 12d keine Umlagerung stattfindet. Wie sich gezeigt hat (s. Röntgenstrukturanalysen im nächsten Kapitel), handelt es sich bei den Umlagerungsprodukten um zum Teil chlorhaltige, monobenzokondensierte Phosphole (Phosphindole):



12b 13 14



12c 15

12d

Soll die Umlagerung als Hauptreaktion durchgeführt werden, so müssen die Chlorphosphine 12b und c (s.S. 39) nach Abfiltrieren des Hydrochlorids und Abrotieren des Ethers eine Stunde lang auf 90° C erhitzt werden. Die Isolierung erfolgt säulenchromatographisch.
Erstaunlicherweise können im Fall von 12b zwei Phosphindole erhalten werden: das chlorhaltige 13 (farblose Kristalle, Fp.: 145-147° C, Ausbeute 11 %) und 14 (farblose Kristalle, Fp.: 164-167° C (Ether), Ausbeute 31 %, jeweils bezogen auf 10b). Bei 12c wird nur die chlorhaltige

Verbindung 15 gebildet (farblose Kristalle, Fp.: 112-113° C, Ausbeute 37 %, bezogen auf 10c). Über den Mechanismus der Umlagerung lassen sich beim derzeitigen Stand der Untersuchungen keine konkreten Aussagen treffen. Bei 13 und 15 ist eine intramolekulare Cyclisierung unter gleichzeitiger Chlorwanderung denkbar. Allerdings stellt sich die Frage nach der Herkunft des zur Bildung von 14 nötigen Wasserstoffatoms. Eine mögliche Protonenquelle ist der eingeleitete Chlorwasserstoff. Um den Mechanismus genauer zu untersuchen, wurde 12b und c direkt aus $PhPCl_2$, bzw. PCl_3 und den entsprechenden Mengen o-Lithiotolan dargestellt. Es sollte geprüft werden, ob für die Umlagerung die Anwesenheit von HCl notwendig ist.
Tropft man zwei Äquivalente o-Lithiotolan zu einer konzentrierten, etherischen PCl_3-Lösung, so wird als Hauptprodukt 12c erhalten. Die Nebenprodukte PR^1Cl_2 (12d) und PR^1_3 (1c) (mit R^1 = o-Tolan) können nach erfolgter Umlagerung (einstündiges Erhitzen auf 90° C) säulenchromatographisch abgetrennt werden. Das Phosphindol 15 läßt sich dabei in 33%-iger Ausbeute isolieren:

$$PCl_2 + 2\ LiR^1 \longrightarrow 12c \xrightarrow[1\ h]{90°\ C} 15 \quad (R^1 = \text{o-Tolan})$$

Besonders interessant ist nun die Frage, was bei einer analogen Umsetzung mit 12b abläuft. Bei der Amino-Methode ist in Gegenwart von HCl das Phosphindol 14 das Hauptprodukt (31 %), während 13 nur in 11%-iger Ausbeute entsteht.
Stellt man 12b direkt aus $PhPCl_2$ und o-Lithiotolan dar, so sollte beim Erhitzen eigentlich nur das Cl-haltige 13 gebildet werden, vorausgesetzt, das zur Bildung von 14 nötige H-Atom stammt aus dem eingeleiteten Chlorwasserstoff. Wie das Experiment zeigt, treffen diese Überlegungen zu. Bei einer solchen Reaktionsfolge entsteht neben etwas 1b tatsächlich nur das Phosphindol 13 in größeren

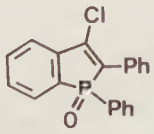
Mengen. Geringe Spuren von 14 können auf Feuchtigkeit des Lösungsmittels zurückgeführt werden. Die Isolierung von 13 gelingt säulenchromatographisch (Ausbeute 29 %).

$$PhPCl_2 + LiR^1 \longrightarrow 12b \xrightarrow[1h]{90^\circ C} 13 \qquad (R^1 = o\text{-Tolan})$$

Diese Umsetzungen eröffnen zum einen neue, einfache Wege für die Darstellung von 13 und 15 und geben zum anderen eine Antwort auf die Frage nach der Herkunft des H-Atoms in 14. Demnach ist die HCl-Einleitung Voraussetzung für die Bildung von 14 und der Chlorwasserstoff somit die Quelle für die benötigten H-Atome.

Daß die Umlagerung nur im Stadium der Chlorphosphine abläuft, zeigt sich beim Erhitzen der Aminoverbindungen 11b und c. Dabei findet keine Cyclisierung, sondern schon nach kurzer Zeit eine merkliche Zersetzung statt.

Bei dem Versuch, 13 an der Luft aus Essigester umzukristallisieren , erhält man das entsprechende Oxid 16 in klaren, sehr schön ausgebildeten Rauten (Fp.: 166° C). Die Identifizierung erfolgt mit spektroskopischen Methoden (s. Exp. Teil).



16

Seit die Chemie der Phosphole untersucht wird, steht die Frage nach einer möglichen Aromatizität in Analogie zum Pyrrol im Mittelpunkt der Diskussion. Trotz umstrittener und widersprüchlicher Ergebnisse liegen bisher erst von zwei Phospholen (1-Benzylphosphol 17 [91,92] und 1,2,3-Triphenylphosphol 18 [93]), sowie dem benzokondensierten Phosphol 2 [20] und dessen "Methyljodidsalz" [21] exakte Strukturdaten vor. Aus diesem Grund wurden von 14 und 15 Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Ziel war es vor allem, den Einfluß einer möglichen Delokalisierung des freien P-Elektronenpaars (als Maß für die Aromatizität) auf die endocyclischen Bindungslängen im Phospholring zu prüfen.

3.2. Röntgenstrukturanalysen von 14 und 15

14 kristallisiert innerhalb einer Woche in langen, farblosen Stäbchen im Kühlschrank (Dampfdiffusionsmethode: Methylenchlorid/Ether). Die Kristalle zeigen eine ausgeprägte Tendenz zur Schichtstrukturbildung. Für die Analyse wurde ein Einkristall der ungefähren Abmessungen 0.4 x 0.1 x 0.1 mm³ verwendet. Mit Buerger-Präzessionsaufnahmen konnte monokline Beugungssymmetrie ermittelt werden. Die Kristall- und Strukturbestimmungsdaten sind in Tab. 6 zusammengefaßt.

Farblose Einkristalle von 15 werden durch Dampfdiffusion (Essigester/n-Heptan, 4 Tage im Kühlschrank) erhalten. Für Buergeraufnahmen und die Intensitätsmessungen wurde ein Kristall der ungefähren Dimensionen 0.25 x 0.25 x 0.2 mm³ verwendet. Die orthorhombische Symmetrie der Filmaufnahmen und die Auslöschungsregeln sprachen für die Raumgruppen Pbcm oder $Pca2_1$. Da das Verhältnis Reflexe/Parameter bei einem ersten Mo-Datensatz zu ungünstig erschien, wurde noch ein zweiter Datensatz mit Cu-Strahlung gemessen (Kristall- und Strukturbestimmungsdaten s. Tab. 6).

Tabelle 6: Kristall- und Strukturbestimmungsdaten von 14 und 15.

Kristalldaten	14	15
Lösungsmittel	CH_2Cl_2/Ether	Essigester/n-Heptan
Abmessungen [mm³]	0.4x0.1x0.1	0.25 x0.25x0.2
Kristallklasse	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1$	$Pca2_1$
Z	2	8
Summenformel	$C_{20}H_{15}P$	$C_{28}H_{18}ClP$
Molmasse	286	420

Intensitätsmessung

Automatisches Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius-CAD4
(Graphitmonochromator, Raumtemperatur)

	14	15	
Strahlung	Cu-K_α (1.5418Å)	Mo-K_α (0.7107Å)	Cu-K_α (1.5418Å)
Scan-mode	$\omega/2\theta$	$\omega/2\theta$	
Scan-time [sec]	20	30	
a [Å]	10.474(2)	18.873(5)	18.808(7)
b [Å]	5.939(3)	8.499(5)	8.479(1)
c [Å]	13.019(3)	27.51 (1)	27.481(8)
ß [°]	112.55 (2)		
V [Å³]	747.9	4411.9	4382.3
θ-Bereich [°]	5-70	3-25	3-70

(Fortsetzung Tab. 6 s.S. 60)

	14	15	
Mögliche hkl-Werte	-12<h<12 -7<k<7 0<l<15	0<h<10 0<k<22 0<l<33	
Reflexe	2736	4374	4743
Sym.unabh.Refl.	2293	1910	3087
mit $F_o \geq$	$3\,\sigma(F_o)$	$1\,\sigma(F_o)$	$1\,\sigma(F_o)$
Dichte, ber. $[g/cm^3]$	1.42	1.27	
Strukturrechnung			
$\mu[cm^{-1}]$	14.2	2.1	22.0
Refl./Parameter	11.6	4.1	6.5
R	0.078	0.065	0.051
R_G (Einheitsgew.)	0.077	0.068	0.045

a) Strukturrechnung von 14

Nach einer LP-Korrektur konnte mit direkten Methoden (MULTAN) ein Fragment mit 9 Atomen gefunden werden. Die P-Lage wurde mit einer Patterson-Synthese überprüft und das Strukturmodell mit den üblichen Techniken (SHELX) vervollständigt (2293 symmetrieunabhängige Reflexe mit $F_o \geq 3\,\sigma(F_o)$).
Die Lagen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet ($d_{(C-H)}$ = 0.96 Å), die Phenylringe C9-C14 bzw. C15-C20 als rigid group (regelmäßige Sechsecke) behandelt und alle Nicht-H-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren versehen. Im Verlauf der Strukturrechnung wurde eine Fehlordnung des ganzen Moleküls mit in das Modell aufgenommen (Besetzungsfaktor 14 %).

Das fehlgeordnete Molekül erhält man durch Drehung um 180° um eine gedachte Achse, die parallel zu C3-C4 verläuft und die Bindungen P1-C1 und C1-C2 halbiert. Der P1-P1'-Abstand beträgt 1.03 Å. Allerdings konnte das fehlgeordnete Molekül nicht vollständig lokalisiert werden. Daß die Fehlordnung und die Tendenz zur Schichtstrukturbildung in einem ursächlichen Zusammenhang stehen, kann nur vermutet werden. Im weiteren Verlauf der Berechnungen wurden zwei extinktionsgeschädigte Reflexe (2 -1 1 und 2 0 1) aus dem Datensatz eliminiert. Der R-Wert konvergierte schließlich bei 0.078 (R_G = 0.077). Die maximale Restelektronendichte in einer abschließenden Differenz-Fourier-Synthese betrug $\pm$ 0.6 e/Å^3.

Abb. 6 zeigt eine perspektivische Ansicht der Molekülstruktur von 14.

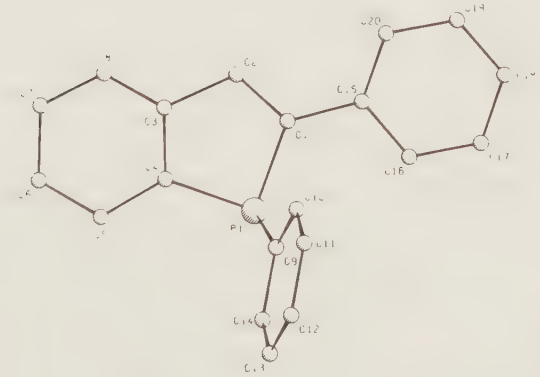


Abbildung 6: Perspektivische Ansicht der Molekülstruktur von 14 mit Atombezifferungen

Die aus den Lageparametern (s. Anhang) der Atome berechneten Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 7 zusammengestellt:

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in 14 mit geschätzten Standardabweichungen in Klammern

Atome	Abstand (Å)	Atome	Bindungswinkel (°)
P1-C1	1.812(6)	C1-P1-C4	89.7(4)
P1-C4	1.836(6)	C1-P1-C9	103.8(3)
P1-C9	1.824(3)	C4-P1-C9	105.2(3)
C1-C2	1.329(10)	P1-C1-C2	113.2(6)
C1-C15	1.497(8)	P1-C1-C15	123.4(5)
C2-C3	1.512(10)	C2-C1-C15	123.0(6)
C3-C4	1.362(9)	C1-C2-C3	112.0(6)
C3-C8	1.348(12)	C2-C3-C4	114.4(6)
C4-C5	1.422(12)	C2-C3-C8	124.8(7)
C5-C6	1.390(13)	C4-C3-C8	120.8(7)
C6-C7	1.391(12)	P1-C4-C3	110.0(5)
C7-C8	1.335(12)	P1-C4-C5	130.6(6)
		C3-C4-C5	119.3(6)
		C4-C5-C6	119.1(7)
		C5-C6-C7	117.9(7)
		C6-C7-C8	121.8(8)
		C7-C8-C3	121.0(8)

Die Genauigkeit der Molekülparameter in 14 ist stark eingeschränkt, da die aus der Kleinste-Quadrate-Verfeinerung abgeleiteten Parameter und die geschätzten Standardabweichungen den durch die Fehlordnung bedingten systematischen Fehler nicht in ausreichendem Maß berücksichtigen.

b) Strukturrechnung von 15

Mit Hilfe direkter Methoden (MULTAN) konnten nach der üblichen LP-Korrektur die P- und Cl-Lagen von zwei unabhängigen Molekülen lokalisiert werden. Hier deutete sich schon eine Entscheidung zugunsten der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe $Pca2_1$ an, da die E-Statistik eindeutig "acentric" war. Mit zwei weiteren Differenz-Fourier-Synthesen ließen sich alle C-Atome auffinden. Die 6 monosubstituierten Benzolringe wurden zu regelmäßigen Sechsecken zusammengezogen (rigid group) und für alle Atome anisotrope Temperaturfaktoren eingeführt. Durch geometrische Berechnung der Wasserstoff-Atomlagen ($d_{(C-H)}$ = 1.08 Å) wurde das Strukturmodell vervollständigt und mit den üblichen Fourier-Techniken (SHELX) bis zur Konvergenz des R-Wertes verfeinert. Dafür standen mit $F_o \geq 1\,\sigma(F_o)$ beim Mo-Datensatz 1910 und bei Cu 3083 symmetrieunabhängige Reflexe (4 extinktionsgeschädigte Reflexe wurden ausgeschlossen) zur Verfügung: endgültiger R-Wert 0.065 (R_G = 0.068) für den Mo- und 0.051 (R_G = 0.045) für den Cu-Datensatz. In abschließenden Differenz-Fourier-Synthesen betrugen die maximalen Restelektronendichten $\pm$ 0.3 bzw. $\pm$ 0.2 e/Å^3. Die Raumgruppe $Pca2_1$ wurde durch chemisch sinnvolle Geometrie und durch least-squares-Verfeinerung ohne große Korrelationskoeffizienten bestätigt. Für die Ermittlung der Molekülparameter wurden die Endkoordinaten des Cu-datensatzes (s.Anhang) verwendet, da dieser um den Faktor 2 bessere geschätzte Standardabweichungen liefert. In den Molekülgeometrien, die aus

den beiden Datensätzen resultieren, lassen sich jedoch keine signifikanten Unterschiede feststellen (Signifikanztest nach D.W.J. Cruickshank und A.P. Robertson [61]).

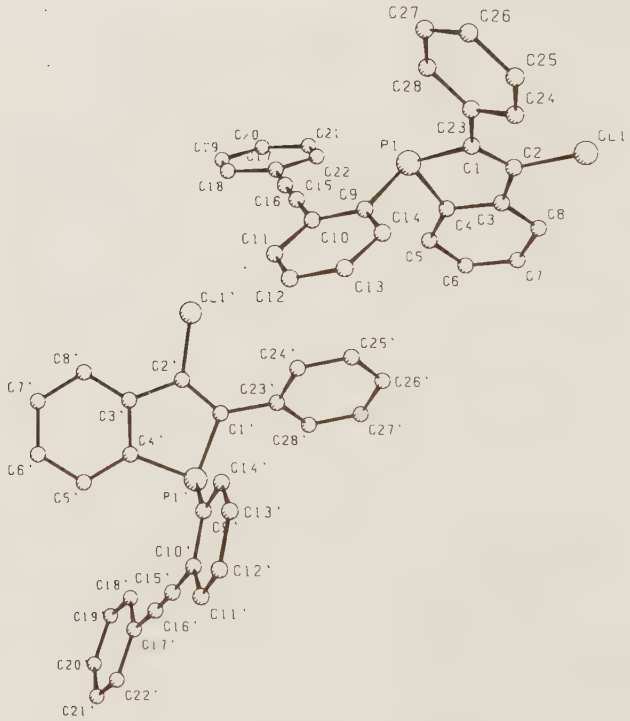


Abbildung 7: Perspektivische Ansicht der Molekülstruktur der beiden unabhängigen Moleküle von 15 mit Atombezifferungen.

Tab. 8 enthält die Atomabstände und Bindungswinkel der beiden unabhängigen Moleküle von 15.

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in 15 mit geschätzten Standardabweichungen in Klammern

Atome	Abstand (Å)		Atome	Bindungswinkel (°)	
	Molekül 1	Molekül 2		Molekül 1	Molekül 2
P1-C1	1.842(6)	1.836(6)	C1-P1-C4	90.9(3)	89.9(3)
P1-C4	1.815(7)	1.805(7)	C1-P1-C9	106.2(2)	102.2(2)
P1-C9	1.838(4)	1.843(4)	C4-P1-C9	104.4(2)	102.3(3)
C11-C2	1.749(6)	1.744(6)	P1-C1-C2	107.5(4)	109.3(5)
C1-C2	1.322(9)	1.318(9)	P1-C1-C23	122.3(4)	121.8(4)
C1-C23	1.463(7)	1.479(7)	C2-C1-C23	130.1(5)	128.7(5)
C2-C3	1.466(9)	1.467(9)	C11-C2-C1	124.1(5)	123.1(5)
C3-C4	1.385(9)	1.396(9)	C11-C2-C3	117.1(5)	118.3(5)
C3-C8	1.400(10)	1.377(10)	C1-C2-C3	118.8(6)	118.5(6)
C4-C5	1.401(10)	1.415(10)	C2-C3-C4	111.1(6)	109.7(6)
C5-C6	1.378(12)	1.385(13)	C2-C3-C8	126.8(6)	127.9(6)
C6-C7	1.360(12)	1.367(13)	C4-C3-C8	122.0(6)	122.5(7)
C7-C8	1.427(12)	1.402(13)	P1-C4-C3	110.1(5)	112.1(5)
C10-C15	1.438(8)	1.427(8)	P1-C4-C5	129.8(5)	128.1(6)
C15-C16	1.179(9)	1.189(10)	C3-C4-C5	119.8(6)	119.5(7)
C16-C17	1.442(7)	1.424(8)	C4-C5-C6	118.4(7)	117.5(7)
			C5-C6-C7	122.7(8)	122.1(9)
			C6-C7-C8	120.2(7)	121.4(8)
			C3-C8-C7	116.8(7)	117.0(7)
			C9-C10-C15	120.8(4)	120.2(4)
			C11-C10-C15	119.1(4)	119.7(4)
			C10-C15-C16	178.7(7)	177.0(7)
			C15-C16-C17	174.8(7)	177.2(7)
			C16-C17-C18	120.9(4)	120.1(4)
			C16-C17-C22	119.0(4)	119.9(4)

Erstaunlicherweise kristallisiert 15 als Konglomerat mit zwei unabhängigen Molekülen pro asymmetrischer Einheit in einer nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe. Die beiden Moleküle unterscheiden sich sowohl in Konformation als auch in ihrer Konfiguration am P-Atom. Dies wird in Abb. 8 deutlich:

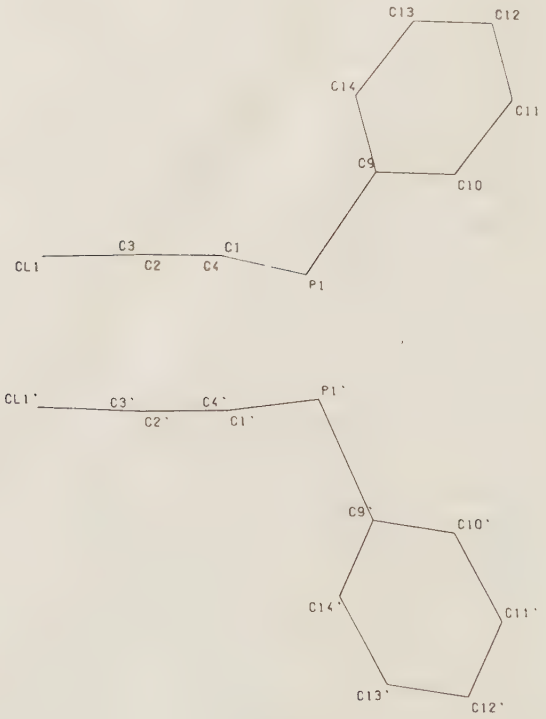


Abbildung 8: Seitenansicht der beiden unabhängigen Moleküle von 15; jeweils in Blickrichtung von C1 ⟶ C4. Der Übersicht halber sind die Atome C5-C8 und C15-C28 bzw. C5'-C8' und C15'-C28' nicht mitgezeichnet.

Auffällig ist die Coplanarität des Phosphindol-C-Gerüsts und das Herausragen des P-Atoms aus der Fünfringebene (envelope-Konformation).

Eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse erfolgt gemeinsam mit den chemischen Eigenschaften der dargestellten Phosphindole im folgenden Kapitel.

3.3. Die Aromatizität des Phospholsystems

Die Aromatizität des Phosphols ist seit einiger Zeit ein umstrittenes und viel diskutiertes Thema. Von theoretischer, spektroskopischer und experimenteller Seite aus sind Argumente für und wider eine Einordnung des Phosphols in die Reihe der Heteroaromaten vorgebracht worden.

Den ersten P-haltigen ungesättigten Fünfring (analog dem Pyrrol), das Pentaphenylphosphol, erhielten 1959 unabhängig voneinander T.C. Leavitt, T.A. Manuel und F. Johnson [94] und E.H. Braye und W. Hübel [95] auf zwei unterschiedlichen Wegen. Zunächst waren es Untersuchungen der chemischen Eigenschaften, die für das Vorliegen eines tertiären Phosphins verbunden mit einem cis-Butadien und gegen eine Aromatizität dieses Systems sprachen: die Bildung von σ- und von π-Komplexen mit Eisencarbonylen [95,96], Diels-Alder-Reaktionen [96,97], die photochemische Dimerisierung [98], die leichte Reaktion mit S oder Se zu Sulfiden bzw. Seleniden [96], die Bereitschaft zur Oxidation und Quartärsalzbildung [99] u.s.w.

Ein anderes Argument gegen eine Resonanzstabilisierung war die Tatsache, daß der P-Fünfring aus einem Phosphinoxid (z.B. $PhPOCl_2$) genauso leicht gebildet wird, wie aus dem entsprechenden tertiären $PhPCl_2$ [100].

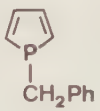
Andererseits gibt es auch chemische Hinweise, die für eine teilweise Delokalisierung des freien P-Elektronenpaars im Fünfring sprechen. Dadurch müßten in Phospholen

die typischen Eigenschaften von Dienen und tertiären Phosphinen verringert sein. In der Tat findet man eine abgeschwächte Basizität [101] und eine deutlich niedrigere Dien- und Dienophilreaktivität im Vergleich zu entsprechenden Phospholoxiden und -sulfiden [102]. Zudem können die Argumente gegen eine Elektronendelokalisierung durch vergleichende Untersuchungen entkräftet, zum Teil sogar für eine mögliche Aromatizität verwendet werden. So ist die Quartärsalzbildung zwar ein chemisches Indiz für das Vorliegen eines teritären Phosphins, andererseits spricht aber der Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten bei der Quarternisierung von Triphenylphosphin und 1-Phenyldibenzophosphol (einziger Unterschied der beiden Moleküle: eine o,o'-C-C-Bindung!), die beim cyclischen Phosphin um den Faktor 5 niedriger ist, für eine Beteiligung des P-Elektronenpaars im π-System des Fünfrings [103]. Das gleiche gilt für die polarographische Reduktion der entsprechenden Phosphoniumsalze [103], bzw. für deren Spaltung durch Natriummethylat [104], wobei die Bildung des cyclischen Phosphins jeweils schneller abläuft und einen Hinweis auf eine Resonanzstabilisierung gibt.

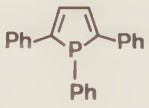
Die spektroskopischen Daten stehen ausnahmslos mit einer gewissen Delokalisierung des freien P-Elektronenpaars im Einklang. So spricht die chemische Verschiebung der beiden Ringprotonen im ^{1}H-Spektrum von 2,5-Dimethyl-1-phenylphosphol beim Vergleich mit den entsprechenden Furan-, Thiophen- und Pyrrolderivaten für die Annahme aromatischer Bindungsverhältnisse [105]. Auch die ^{31}P-Kernresonanz stellt sich als eine brauchbare Methode zur Messung von konjugativen Effekten heraus [99]. In der Reihe Phospholidin-Phospholin-Phosphol macht sich mit steigender Zahl der Doppelbindungen eine zunehmende Entschirmung des P-Atoms durch Beteiligung des freien Elektronenpaars im Ring in einer Tieffeldverschiebung bemerkbar: 1-Benzylphospholidin -14.4, -phospholin 0.0 und

-phosphol +7.9 ppm [106]. Eine umfassende Übersicht über die Chemie der Phosphole und die bisherige Literaturdiskussion geben die Artikel von A.N. Hughes et al. [107,108].

Eine andere Möglichkeit zur Überprüfung der Aromatizität bietet die Röntgenstrukturanalyse. Eine cyclische Delokalisierung des freien P-Elektronenpaars sollte einen verkürzenden Einfluß auf die endocyclischen Bindungslängen haben. Bisher liegen zwei Untersuchungen mit allerdings unterschiedlichen Ergebnissen vor. Während P. Coggon et al. [91,92] beim 1-Benzyl-phosphol 17 signifikant kürzere P-C-Bindungslängen im Ring fanden, bestimmten W.P. Ozbirn, R.A. Jacobson und J.C. Clardy [93] beim 1,2,5-Triphenylphosphol 18 eine durchschnittliche P-C-Bindungslänge von 1.822 Å, einen Wert, der offenkettigen Phosphinen entspricht (z.B. Triphenylphosphin 1.822(5), 1.831(5) und 1.831(5) Å [53]). Allerdings ist bei einem solchen System (drei Phenylsubstituenten) die Störung des π-Systems nicht ganz auszuschließen [109].



17



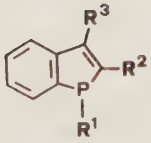
18

Die theoretische Seite dieses Problems wurde vor allem von K. Mislow und Mitarbb. untersucht [18,19,104,109,110]. Sie berechneten für 1-Isopropyl-2-methyl-5-phenylphosphol eine erstaunlich niedrige Barriere für die P-Inversion von 16 kcal/Mol. Dies weist auf ein erhebliches Maß an cyclischer Delokalisierung im planaren Übergangszustand hin. Allerdings kann damit die Aussage nicht entkräftet werden, daß dem pyramidalen Grundzustand nur eine geringe Aromati-

zität zukommt. Außerdem weisen die Autoren darauf hin [110], daß Argumente, die sich auf die chemische Reaktivität stützen, wenig über den Grundzustand eines Moleküls aussagen.
Anhand von CNDO/S- und MINDO/2- [111] bzw. CNDO/2-Berechnungen [112] konnten W. Schäfer, A. Schweig und F. Mathey [111] sowie N.D. Epiotis et al. [112,113] dem Phosphol trotz pyramidalem Grundzustand übereinstimmend eine gewisse Aromatizität zuordnen.

Erstaunlicherweise ist die Chemie des monobenzokondensierten Phosphols (Phosphindols) bisher noch wenig untersucht. Dies liegt nicht zuletzt daran, daß das System präparativ schwer zugänglich ist. Tab. 9 zeigt eine Übersicht der bisher bekannten λ^3-Phosphindole (ohne Oxide, Sulfide, Komplexe und Salze):

Tabelle 9: Übersicht über bisher bekannte Phosphindole



R^1	R^2	R^3	Lit.
C_6H_5	C_6H_5	n-C_4H_9	16
C_6H_5	H	H	17,114
$CD_2CH(OCH_3)C_6H_5$	C_6H_5	n-C_4H_9	18
$SiH(CH_3)_2$	C_6H_5	C_2H_5	19
CH_2-C_6H_5	H	H	114
t-C_4H_9	H	H	114
C_6H_5	C_6H_5	o-Tolan	15
C_6H_5	C_6H_5	H	69
C_6H_5	C_6H_5	Cl	69
o-Tolan	C_6H_5	Cl	69
o-Tolan	C_6H_5	o-Tolan	-

Die Chemie der Phosphindole zeigt im Vergleich zu der des Stammkörpers einige markante Unterschiede. Während die Phospholoxide nicht faßbar sind, sondern als Diels-Alder-Dimere vorliegen, sind die Oxide der Phosphindole monomer [17]. Die Reaktion mit Acetylendicarbonsäureestern [115] und t-Butyllithium [114] verläuft bei Phosphindolen sehr viel leichter als bei Phospholen. Alle vergleichenden Untersuchungen weisen darauf hin, daß die Basizität des Phosphindols im Vergleich zum Phosphol höher ist, und daß das Ausmaß der Aromatizität durch die Benzokondensation verringert wird. Dies wird durch Berechnungen der P-Inversionsbarriere eines Phosphindols untermauert [18,19]. Sie nimmt mit 23.1 - 23.7 kcal/Mol einen deutlich höheren Wert als beim Phosphol (16 kcal/Mol) [110] an.

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten chlorhaltigen Phosphindole 13 und 15 sind die ersten bekannten funktionellen λ^3-Phosphindole. Bisher sind erst zwei andere Arbeiten erschienen [114,116], die funktionelle Phosphindoloxide erwähnen.

a) Chemische und spektroskopische Daten der dargestellten Phosphindole

Alle vier Verbindungen 13, 14, 15 und 19 (s.Kap. 3.4., S. 76 ff.) sind im Vergleich zu tertiären Phosphinen deutlich weniger oxidationsempfindlich. Dabei fällt auf, daß die Chlorsubstitution in 3-Stellung die Oxidation beschleunigt (13 > 14), während der o-Tolanrest am Phosphor wohl aus sterischen Gründen die Oxidierbarkeit herabsetzt (13 > 15). Die Quartärsalzbildung ist im Vergleich zu Triphenylphosphin merklich erschwert. Während PPh_3 schon bei Raumtemperatur nach Zugabe von Methyljodid innerhalb weniger Minuten als Salz ausfällt, bildet sich bei 14 und 15 auch nach 5-stündigem Kochen mit CH_3J in Toluol kein Niederschlag.

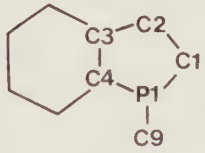
Die ^{31}P-Resonanzen liegen bezogen auf die entsprechenden offenkettigen tertiären Phosphine (z.B. 1b: -11.9 ppm) bei deutlich tieferem Feld: +2.4 (2), + 0.6 (13), -1.1 (14), -4.7 (15) und -2.9/-3.9 ppm (19) ($CHCl_3$, H_3PO_4 ext.).

b) Strukturdaten der Phosphindole 14 und 15

Für die Diskussion der Strukturdaten von Phosphindolen liegt derzeit noch wenig Vergleichsmaterial vor: die Bestimmung des Phosphindols 2 [20,117], dessen "Methyljodid-Salzes" [21] und zwei Analysen von Phospholstammkörpern (17 und 18) [91-93].
Von besonderem Interesse sind die Geometriender Phospholringe, vor allem im Hinblick auf eine mögliche Verkürzung der endocyclischen P-C-Bindungen, die bei einer teilweisen Delokalisierung des freien P-Elektronenpaares zu erwarten wäre. Zur Verdeutlichung sind alle bisher bestimmten Phospholbindungslängen in Tab. 10 zusammengestellt (s.S. 73).

Wie aus Tab. 10 hervorgeht, kann unter Berücksichtigung der Summe der P-C-Einfachbindungskovalenzradien (1.84 Å) [118] in 2 und 15 nur die P1-C4-Bindung als verkürzt gegenüber P1-C9 angesehen werden (auf die Ungenauigkeit der Strukturdaten von 14 wurde schon auf S. 63 eingegangen).
Dagegen zeigt 17 eine deutliche endocyclische Bindungsverkürzung, während 18 ausgeglichene P-C-Bindungslängen aufweist. Allerdings ist hier (18) [93] nur eine durchschnittliche P-C-Bindungslänge ohne Standardabweichung angegeben, wobei die Einzelwerte nicht publiziert sind.
Ein ausgeprägter Bindungsausgleich von C1-C2 und C3-C4 findet weder in 2 noch in 15 statt. Vielmehr muß C1-C2 als olefinische Doppel- und C3-C4 als Aromatenbindung angesehen werden.
Die Winkel am P-Atom zwischen endo- und exocyclischen C-Atomen sind in 2, 14 und 15 allesamt kleiner als der theoretische Tetraederwinkel.

Tabelle 10: Phospholbindungslängen in 2, 14, 15, 17 und 18



	2 [117]	14	15	17	18
P1-C1	1.826(2)	1.812(6)	1.842(6) 1.836(6)	1.780(4)	
P1-C4	1.805(2)	1.836(6)	1.815(7) 1.805(7)	1.786(5)	1.822
P1-C9	1.832(2)	1.824(3)	1.838(4) 1.843(4)	1.858(4)	
C1-C2	1.352(3)	1.329(10)	1.322(9) 1.318(9)	1.343(6)	1.348
C2-C3	1.466(3)	1.512(10)	1.466(9) 1.467(9)	1.438(6)	1.440
C3-C4	1.402(3)	1.362(9)	1.385(9) 1.396(9)	1.343(7)	1.351

Gilt die Annahme, daß die Aromatizität des Phosphols sowohl durch Phenylsubstitution [109] als auch durch Benzoannellierung [18,114] herabgesetzt wird, so ist bei 2, 14 und 15 a priori ein geringerer bindungsverkürzender Effekt zu erwarten. Zudem beschreibt die Röntgenstrukturanalyse Moleküle im Grundzustand, die in ein festes Kristallgefüge eingebettet sind. Wenn aber die Resonanzstabilisierung vor allem im Übergangszustand zum Tragen kommt [110], dann scheint die Röntgenstrukturanalyse nicht

die geeignete Methode zur Aromatizitätsprüfung zu sein. Alle bisher röntgenographisch untersuchter Phospholringe besitzen eine envelope-Konformation. Die Abweichung der P-Atome von Ausgleichsebenen durch die Atome C1 bis C4 ist dabei sehr unterschiedlich (s. Tab. 11):

0.09 (2), 0.15 (14), 0.26 und 0.14 (15), 0.21 (17) und 0.16Å (18).

Tabelle 11: Ausgleichsebenen in 14 und 15. Die mit * gekennzeichneten Atome wurden in die least-squares-Berechnungen mit einbezogen. Die angegebenen Werte stellen Abweichungen von den Ebenen in Å dar.

14	Gleichung 1		Gleichung 2	
	P1	0.1546	P1*	0.0685
	C1*	-0.0128	C1*	-0.0497
	C2*	0.0215	C2*	0.0269
	C3*	-0.0210	C3*	-0.0188
	C4*	0.0123	C4*	-0.0317
	C5	0.0132	C5*	-0.0391
	C6	0.0352	C6*	0.0217
	C7	-0.0251	C7*	0.0076
	C8	-0.0244	C8*	0.0145

15	Gleichung 3/3'		Gleichung 4/4'	
	P1	0.2579 / 0.1430	P1*	0.1337 / 0.0754
	C11	0.0500 / 0.0697	C11	0.0788 / 0.0944
	C1*	-0.0003 / 0.0007	C1*	-0.0974 /-0.0389
	C2*	0.0005 /-0.0013	C2*	-0.0221 /-0.0103

C3*	-0.0005 / 0.0012	C3*	0.0201 /-0.0019
C4*	0.0003 /-0.0007	C4*	-0.0266 /-0.0336
C5	-0.0528 / 0.0072	C5*	-0.0492 /-0.0259
C6	-0.1289 /-0.0163	C6*	-0.0478 /-0.0194
C7	-0.1018 / 0.0028	C7*	0.0268 / 0.0287
C8	-0.0366 /-0.0008	C8*	0.0625 / 0.0259

Gleichung 1 : $0.8082x - 0.4804y + 0.3406z - 6.0374 = 0$

Gleichung 2 : $0.8257x - 0.4493y + 0.3411z - 6.2762 = 0$

Gleichung 3 : $0.9271x - 0.3626y - 0.0945z - 8.0998 = 0$

Gleichung 3': $0.7196x + 0.2833y + 0.6339z - 11.6618 = 0$

Gleichung 4 : $0.9460x - 0.3094y - 0.0962z - 8.\dot{5}330 = 0$

Gleichung 4': $0.7294x + 0.2608y + 0.6324z - 11.6737 = 0$

Interessant ist dabei die Tatsache, daß bei 2, 14, 15 und 17 stets die gleiche Konfiguration des 1-Phenylrestes bezüglich der Phospholkonformation auftritt (bei 18 liegen keine Angaben vor). In allen Fällen befindet sich das Phosphor-Atom auf der einen, der Substituent auf der anderen Seite des Phospholringes (vgl. dazu Abb. 8 auf S. 66). Die einzige Ausnahme bildet das "Methyljodid-Salz" von 2 [21], bei dem das P-Atom und die Phenylgruppe auf der gleichen Seite des Phospholrings liegen.

Die Winkel, in welchen die Phenylgruppen in 1- und 2-Stellung zu einer Ausgleichsebene des Phosphindolgerüsts (Gleichung 2,4 und 4') stehen, sind im folgenden zusammengestellt:

Phenylring an	P1	C1
14	78.7°	2.0°
15	108.9/73.7°	29.2/48.6°

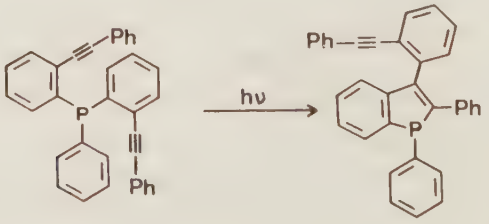
Dabei wird deutlich, daß die Phenylringe am Phosphor eher senkrecht zur Phospholebene stehen, während die Gruppen an C1 mehr zur Coplanarität mit dem Heterocyclen-Gerüst neigen.

Die beiden Phenylringe des o-Tolan-Substituenten in 15 sind um 19.4 bzw. 8.9° gegeneinander verdrillt.

Abschließend läßt sich sagen, daß sich die aus den chemischen Eigenschaften ableitbare cyclische Delokalisierung des freien P-Elektronenpaares nicht in einer signifikanten Verkürzung beider endocyclischer P-C-Bindungen äußert.

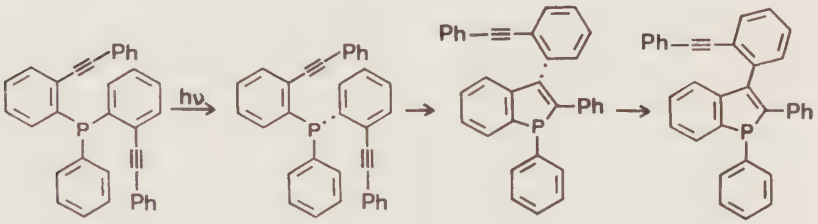
3.4. Photochemische Cyclisierung von 1c

Während die Chlorphosphine 12b-c thermisch zu Phosphindolen cyclisieren, ist 1b photochemisch umlagerbar [15].



1b 2

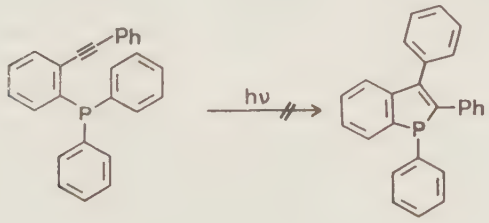
W. Winter hat für diese Umlagerung einen radikalischen Mechanismus vorgeschlagen [15]:



1b 2

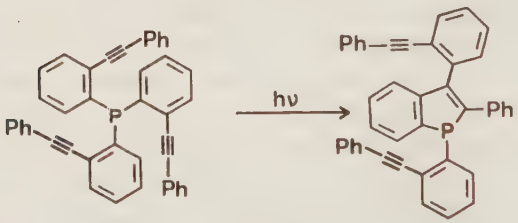
Durch homolytische Spaltung einer P-C-Bindung wird ein Tolanradikal abgespalten, das mit dem durch Ringschluß entstandenen Phosphindolradikal wieder rekombiniert. Die Tatsache, daß keine Nebenprodukte wie Biphenyle, Diphosphindole u.s.w. nachweisbar sind, läßt vermuten, daß es sich um eine intramolekulare Umlagerung handelt.

Die Belichtung von 1a zeigt, daß hier keine Spaltung einer $P\text{-}C_{(Phenyl)}$-Bindung und somit auch keine Wanderung eines Phenylradikals stattfindet, obwohl schon photolytische Spaltungen von $P\text{-}C_{(Phenyl)}$-Bindungen beim Triphenylphosphin beobachtet wurden [119-120].



1a

Das Phosphin 1c hingegen sollte in der oben beschriebenen Weise umlagerbar sein. In der Tat gelang es, aus 1c durch siebenstündige Belichtung in absolutem Toluol unter N_2-Atmosphäre das Phosphindol 19 darzustellen. Der Verlauf bis zum vollständigen Umsatz kann dünnschichtchromatographisch verfolgt werden, da das isomere Phosphindol 19 einen deutlich größeren R_F-Wert aufweist. Nach Filtration über eine kurze Kieselgelsäule (Toluol) und Umkristallisieren aus Toluol/n-Hexan erhält man aus einer tiefroten Lösung in 62 %-iger Ausbeute farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 149.5-151° C. Alle spektroskopischen Daten und die Elementaranalyse stützen die vorgeschlagene Struktur 19.



1c 19

Das ^{31}P-NMR-Spektrum von 19 zeigt zwei Signale unterschiedlicher Intensität (ca. 1:3) bei -2.9 und -3.9 ppm (s. Abb. 9).

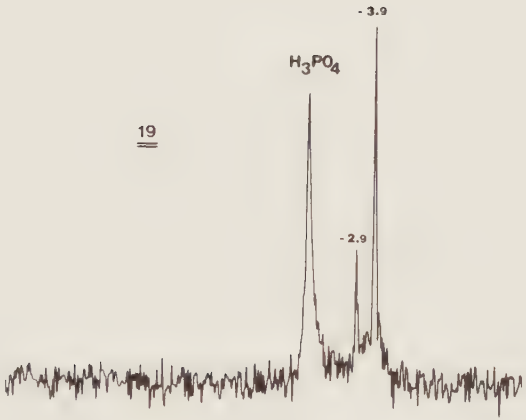


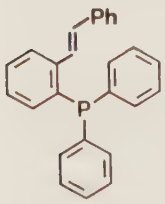
Abbildung 9: ^{31}P-NMR-Spektrum von 19 ($CHCl_3$; H_3PO_4 ext.)

Vermutlich handelt es sich hierbei um zwei nicht trennbare, bzw. nur in Lösung auftretende Konformationsisomere.

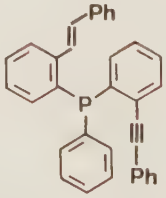
Trotz vielfältiger Kristallisationsversuche ist es bisher nicht gelungen, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von 19 zu erhalten.

III. ZUSAMMENFASSUNG

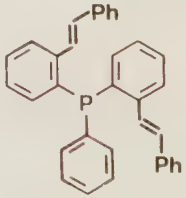
Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Darstellung von tertiären Phosphinen, die mit Phenyl-, o-Tolan- und/oder o-Stilbengruppen substituiert sind, und mit deren Cyclisierung zum Phosphindol.
Die durch Wasseraddition an die Acetylengruppe gebildeten trans-stilbenhaltigen Phosphinoxide können mit Trichlorsilan reduziert werden (5a und b). Der Reduktion sind sterische Grenzen gesetzt. Im Fall des zweifach substituierten Phosphinoxids wird neben der Reduktion der P=O-Gruppe die Hydrosilylierung der verbleibenden Dreifachbindung beobachtet (6b). Durch Variation der Reaktionszeit läßt sich das Produktverhältnis steuern. Die dreifach substituierte Verbindung läßt sich mit Trichlorsilan nicht reduzieren. Auch $LiAlH_4$ ist als Reduktionsmittel für die mehrfach substituierten Triphenylphosphine ungeeignet.



5a



5b

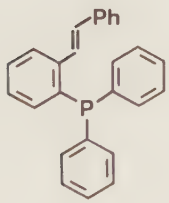


6b

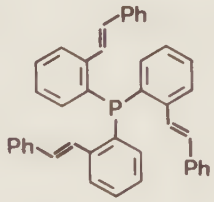
Von dem Hydrosilylierungsprodukt 6b wird die Molekül- und Kristallstruktur bestimmt. Daß Acetylenbindungen unter den gegebenen Bedingungen tatsächlich hydrosilyliert werden, kann durch direkte Umsetzung des ditolansubstituierten Phosphins mit $HSiCl_3$ zu 5b belegt werden.

Eine Überführung in die leichter reduzierbaren Phosphinsulfide mittels P_2S_5 verläuft nur beim monosubstituierten Oxid einheitlich. Das entstandene 7a läßt sich allerdings weder mit Trichlorsilan noch mit $LiAlH_4$ reduzieren. Eine direkte H_2S-Addition an acetylensubstituierte Phosphine analog der Wasseraddition findet nicht statt.

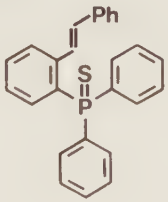
Für eine alternative Synthese von olefinhaltigen Phosphinen durch P-C-Bindungsknüpfung wird eine Methode zur Darstellung und Isolierung von o-Brom-trans-Stilben erarbeitet. Während mit Magnesium keine Reaktion stattfindet, gelingt die Metallierung zum o-Lithiostilben mit zwei Äquivalenten n-Butyllithium. Ohne Schutzgruppen lassen sich aus den entsprechenden Chlorphosphinen 6a-c darstellen:



6a



6c



7a

Die unterschiedlichen Schmelzpunkte von 5a und 6a werden durch Konformationsisomerie erklärt. Die Bildungsmöglichkeit der beiden Konformationen wird an dem genauen sterischen Verlauf der Reaktion aufgezeigt. Zusätzliche Hinweise geben die ^{31}P-Spektren. Bei Phosphinen mit o-Tolan- und o-Stilbengruppen entstehen durch Umsetzen mit Chlorphosphinen in der Regel Produktgemische, die nur mit aufwendigen präparativen HPLC-Methoden getrennt werden können.

Durch vorübergehende Blockierung einzelner P-Valenzen durch Diethylamin läßt sich für die gemischt substituierten Verbindungen 5b-d folgender Syntheseweg realisieren:

$$Ph_{3-(m+n)}PCl_m(NEt_2)_n \xrightarrow{LiR^1} Ph_{3-(m+n)}PR^1_m(NEt_2)_n \xrightarrow{HCl}$$

10b-d 11b-d

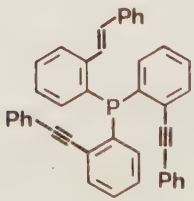
$$Ph_{3-(m+n)}PR^1_mCl_n \xrightarrow{LiR^2} Ph_{3-(m+n)}PR^1_mR^2_n$$

12b-d 5b-d

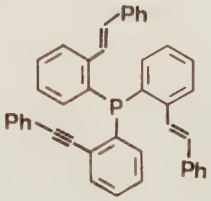
	m	n
b	1	1
c	2	1
d	1	2

R^1 = o-Tolan R^2 = o-Stilben

Die Reaktionsfolge 10b-d ⟶ 5b-d wird als Eintopfreaktion durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen 10b-d sind aus den entsprechenden Chlorphosphinen und Diethylamin zugänglich. Alle neu dargestellten Phosphine können mit spektroskopischen Methoden (^{31}P-, ^{1}H-NMR, IR, MS und EA) ausreichend charakterisiert werden.

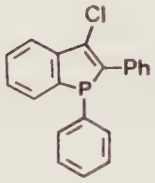


5c

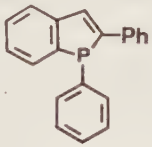


5d

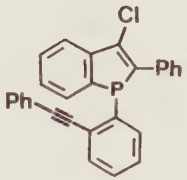
Durch thermische Cyclisierung von 12b und c erhält man die Phosphindole 13, 14 und 15:



13



14

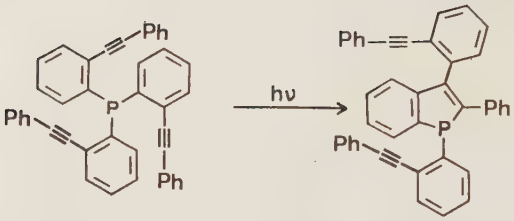


15

Für 13 und 15 wird zusätzlich eine schnellere Darstellungsmethode direkt aus den Chlorphosphinen mit o-Lithiotolan beschrieben. 13 und 15 sind die ersten bekannten λ^3-Phosphindole mit funktionellen Gruppen am Phospholring.

Um den Einfluß auf die endocyclischen Bindungslängen bei einer möglichen Beteiligung des freien P-Elektronenpaars am π-System des Phospholrings zu prüfen, werden von 14 und 15 Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Dabei zeigt sich, daß die Aromatizität, die aus den chemischen Eigenschaften (verminderte Bereitschaft zu Oxidation und Quartärsalzbildung) abgeleitet werden kann, nicht zu einer signifikanten Verkürzung von beiden endocyclischen P-C-Bindungen führt.

Eine zweite Methode, zum Phosphindolsystem zu gelangen, eröffnet die Belichtung von o-tolansubstituierten Phosphinen. Durch photochemische Umlagerung wird das Phosphindol 19 dargestellt:



1c 19

IV. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeines

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden gereinigt. Absolute Lösungsmittel wurden über einer Na/Paraffin-Suspension gekocht, abdestilliert und über Na-draht aufbewahrt. Alle Umsetzungen, bei denen dreiwertige Phosphine gebildet wurden oder beteiligt waren, wurden in absoluten, Ar-gesättigten Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt.

Bei den chromatographischen Trennungen wurden Säulen mit Druckausgleich verwendet und unter Ar mit destillierten, Ar-gesättigten Lösungsmitteln chromatographiert.

Trägermaterial: Kieselgel 60
(Merck, Korngröße 0.063 - 0.2 mm).
Aluminiumoxid (Woelm, W250).
Dünnschichtchromatographie: Kieselgelplatten
(Merck, 60F254).
HPLC*: Pneumatisch gesteuerte Mitteldrucksäule [121]
(34x4 cm)
Kieselgel (Merck, Si60, 25-40 Lichroprep).
Differenz-Refraktometer Waters.

Schmelzpunkte wurden mit einem Apparat nach Dr. Tottoli (Büchi) gemessen. Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Chemikalien:
n-Butyllithium: 15%-ige Lösung in Hexan (Merck, Ega)
Dichlorphenylphosphin: Merck
Chlordiphenylphosphin: Merck
Phosphortrichlorid: Riedel-de Haen
Trichlorsilan: Merck

---

* Für die Betreuung der HPLC-Versuche sei Herrn P. Seelmann-Eggebert besonders gedankt.

Spektroskopie*:

IR: Perkin-Elmer, Modell 221; die Spektren wurden als KBr-Preßling oder als Film aufgenommen.

^{1}H-NMR: Bruker WP 80 (80 MHz PFT Betrieb) oder
Bruker HFX 90 Multikernspektrometer.
TMS als internen Standard.

^{31}P-NMR: Bruker HFX 90 Multikernspektrometer
(36.44 MHz PFT Betrieb, ^{1}H-Breitbandentkopplung).
Wässrige H_3PO_4 als externen Standard.

MS: MAT 711 Varian (Ionisierungsenergie 70 eV, direkter Einlaß).

Die Elementaranalysen* wurden am hiesigen Institut durchgeführt.

Röntgenstrukturanalysen: Buerger-Präzessionskamera (Huber)
Automatisches Vierkreisdiffraktometer
(Enraf-Nonius-CAD4).

Programme: LPKORR (U. Müller)
SHELX (G.M. Sheldrick)
MULTAN (P. Main)
XANADU (P. Roberts und G.M. Sheldrick)
PLUTO (S. Motherwell)

Alle Berechnungen wurden auf den Großrechnern TR440 und UNIVAC 1100/80 am Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Tübingen durchgeführt.

---

* Für die Aufnahme der Spektren und die Durchführung der Elementaranalysen danke ich Frau Clemens, Frau Förstel und den Herren Bartholomä, Meier, Müller, Rauleder, Wax und Wurmstich.

2. Beschreibung der Versuche

2.1. Reduktion mit Trichlorsilan

Die benötigten Phosphinoxide 3a-c werden nach bekannten Vorschriften [22] durch Kochen der entsprechenden Phosphine 1a-c [8,22] in wasserhaltigem Ethanol erhalten.

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Das Phosphinoxid wird in absolutem Toluol mit Trichlorsilan am Rückfluß gekocht. Die erkaltete Lösung wird mit konz. Kalilauge hydrolysiert. Die abgetrennte organische Phase wird zweimal mit sauerstofffreiem Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

a) 2-(trans-Phenylethenyl)triphenylphosphin 5a:

1.0 g (2.7 mmol) 3a in 40 ml Toluol.
2 ml (20 mmol) Trichlorsilan, Reaktionszeit 4 h.
Säule: 10x1 cm Kieselgel, Toluol, Ar.
Ausbeute: 472 mg (49 %) weißliche Kristalle, Fp.: 83° C.

$C_{26}H_{21}P$ (364.4) Ber. C 85.69 H 5.81
Gef. C 84.91 H 5.71

b) 2-(trans-Phenylethenyl)-2'-(phenylethinyl)triphenylphosphin 5b und 2,2'-Bis(trans-phenylethenyl)triphenylphosphin 6b:

1.45 g (3 mmol) 3b in 80 mol Toluol.
3 ml (30 mmol) Trichlorsilan, Reaktionszeit 4 h.
Säule: 20x2 cm Kieselgel, Toluol, Ar.
Ausbeute: 938 mg (66 %) Gemisch aus 5b und 6b.

c) Fraktionierende Kristallisation von 6b:

480 mg (1 mmol) 3b in 50 ml Toluol.
1 ml (10 mmol) Trichlorsilan, Reaktionszeit 24 h.

Nach Überschichten des entstandenen Öls mit wenig n-Hexan fallen in der Kälte langsam gelbliche Kristalle aus.
Ausbeute: 67 mg (15 %), Fp.: 117° C.

$C_{34}H_{27}P$ (466.6) Ber. C 87.53 H 5.83
Gef. C 88.37 H 6.38

d) $\underline{\underline{6b}}$ durch vollständige Hydrosilylierung

480 mg (1 mmol) $\underline{\underline{3b}}$ in 50 ml Toluol.
1 ml (10 mmol) Trichlorsilan, Reaktionszeit 72 h.
Kristallisation unter n-Hexan im Kühlschrank.
Ausbeute: 220 mg (47 %).

2.2. Darstellung der Phosphinsulfide

a) 2-(trans-Phenylethenyl)triphenylphosphinsulfid $\underline{\underline{7a}}$:

1.0 g (2.6 mmol) $\underline{\underline{3a}}$ werden zusammen mit 1.17 g (5.3 mmol) P_2S_5 in 70 ml Xylol 30 min unter Rückfluß gekocht. $\underline{\underline{7a}}$ wird über eine Säule (Kieselgel, Toluol/Essigester = 8:1) gereinigt. Man erhält ein stark riechendes Öl, das nach einigen Stunden langsam kristallisiert.
Ausbeute: 685 mg (66 %) gelbliche Kristalle, Fp.: 118-120° C.
IR: $C{=}C_{trans}$ 955 cm^{-1}(m), P=S 635 cm^{-1}(st).
^1H-FT-NMR($CDCl_3$): δ_B = 6.8, δ_A = 7.8, J_{AB} = 16 Hz.
$^{31}P\{^1H\}$-FT-NMR(Toluol): δ = +40.6.
MS(200°C): m/e(%) = 396(7, M^+), 363(2), 294(9), 256(30), 149(27), 105(100).

$C_{26}H_{21}PS$ (396.5) Ber. C 78.76 H 5.34 S 8.09
Gef. C 78.77 H 5.41 S 8.36

2.3. Darstellung und Metallierung von 1-Brom-2-phenylethenylbenzol (o-Bromstilben) 8 und 1-Brom-2-phenylethinylbenzol (o-Bromtolan) 9

a) o-Bromstilben 8

o-Bromtoluol

Lit.: Organic Synthesis, Coll. Vol. I, S. 130

214 g (2Mol) o-Toluidin in 1170 ml 40 %-iger HBr werden bei Temperaturen < 10° C mit 138 g $NaNO_2$ in 10 g-Portionen versetzt. Nach jeder Zugabe muß solange gewartet werden, bis alle nitrosen Gase verschwunden sind. Danach gibt man 6,7 g Cu-reductum zu und erwärmt solange vorsichtig bis sich N_2 entwickelt. Während der Reaktion wird dann im Eisbad gekühlt. Nach beendeter Reaktion erhitzt man noch 30 Minuten auf dem Dampfbad. Anschließend gibt man 1.3 l H_2O zu und destilliert mit H_2O-Dampf, bis ca. 2 l übergegangen sind. Das Destillat wird mit 13.3 g NaOH alkalisch gemacht, und dann wird das organische Produkt abgetrennt, mit H_2SO_4 kurz und mit H_2O zweimal gewaschen. Nach dem Trocknen über $CaCl_2$ wird destilliert.
Ausbeute: 154 g (45 %), KP_{10} : 63° C (Lit.: KP_{20} : 78° C).

o-Brombenzylbromid

Lit.: Organikum, 13. Auflage, S. 187, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1974

Zu 141 g (0.82 mol) o-Bromtoluol in 600 ml trockenem CCl_4 werden 45 ml Brom unter Siedehitze und Bestrahlung mit einer 500 W-Lampe langsam zugetropft. Die abgekühlte Lösung wäscht man rasch mit Eiswasser, dann mit kalter $NaHCO_3$-Lösung und nochmals mit Eiswasser, trocknet über $MgSO_4$ und destilliert das CCl_4 ab (im Abzug, stark tränenreizend!). Das Produkt wird im Hochvakuum destilliert.
Ausbeute: 164 g (80 %), $Kp_{0.02}$: 57° C, Lit.: Kp_{12}: 130° C.

o-Brombenzyldiethylphosphonester

Lit.: C. Beißner, Dissertation, Tübingen 1976

Zu 120 g (0.72 mol) Triethylphosphit tropft man bei 130-140° C 163 g (0.65 mol) o-Brombenzylbromid. Das entstehende Ethylbromid wird über eine kurze Kolonne abdestilliert. Nach beendeter Zugabe wird noch 10 min auf 180° C erhitzt. Anschließend wird das Produkt abdestilliert.
Ausbeute: 183 g (92 %), $Kp_{0.1}$: 125-129° C
(Lit.: $Kp_{0.13}$: 126-129° C).

o-Bromstilben 8

Lit.: C. Beißner, Dissertation, Tübingen 1976
(mit Abwandlungen)

Zu 183 g (0.6 mol) o-Brombenzyldiethylphosphonester in 450 ml abs. DMF* und 75 g (0.7 mol) frisch destillierten Benzaldehyd werden bei 55° C unter Rühren 120 g einer 30%-igen Namethylat-Lösung* zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch zwei Stunden bei 60° C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird nach Abkühlung in 1 l Eis/Wasser gegossen und 4 x mit je 250 ml Ether ausgeethert. Die Etherextrakte werden 1 x mit wässriger Natronlauge und 2 x mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wird 2 x im Hochvakuum über eine verspiegelte 20 cm-Vigreux-Kolonne destilliert.
Ausbeute: Gesamtausbeute an Stilben (cis + trans):
130 g (89 %).
Reine trans-Komponente: 110 g (71 %),
$Kp_{0.02}$: 116-122° C, $Kp_{0.2}$: 131-133° C.
(Lit.: $Kp_{0.3}$: 140-148° C, Lit.[84]: $Kp_{0.55}$:145° C)

* s. Organikum, 13. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1974.

b) o-Bromtolan 9

Bei der Br_2-Addition an ortho-Bromstilben ist die Konfiguration des Olefins irrelevant. Es kann daher die gesamte erhaltene Olefinmenge aus der ersten Reinigungsdestillation eingesetzt werden.

o-Bromstilbendibromid

Lit.: C. Beißner, Dissertation, Tübingen 1976
(mit Abwandlungen)

Zu einer Lösung von 207 g (0.8 mol) o-Bromstilben in 300 ml trockenem $CHCl_3$ werden bei -5° C 36 ml Brom (gelöst in 200 ml trockenem $CHCl_3$) zugetropft. Man rührt 3 Stunden bei Raumtemperatur und läßt das Gemisch über Nacht stehen. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und mit etwas Methanol gewaschen.. Die Mutterlauge wird am Rotationsverdampfer eingeengt und die abdestillierende Flüssigkeit wieder durch Methanol ersetzt. Das ausgefallene Dibromid wird in der Nutsche abgesaugt, in der sich auch der andere Dibromid-Anteil befindet.
Das Produkt wird mehrmals mit Methanol gewaschen und trockengesaugt.
Gesamtausbeute: 230 g (69 %) farblose Kristalle,
Fp.: 180° C (Lit.: Fp.: 180-181° C,
Lit.[84] : Fp.: 182-183° C).

o-Bromtolan 9

Lit.: C. Beißner, Dissertation, Tübingen 1976
(mit Abwandlungen)

Zu 336 g (3 mol) Kalium-tert.-butylat in 2 l tert.-Butanol gibt man unter kräftigem Rühren in der Hitze portionsweise 419 g (1 mol) ortho-Bromstilbendibromid. Nach beendeter Zugabe wird noch eine Stunde unter Rühren am Rückfluß gekocht. Dann wird 1 l tert.-Butanol vorsichtig

abdestilliert und die verbleibende Emulsion in 4 l Wasser gegossen. Dabei löst sich das ausgefallene KBr und 9 setzt sich als Öl ab. Das Öl wird abgetrennt und die wässrige Phase noch 2 x mit je 300 ml Ether extrahiert. Man vereinigt die Etherextrakte mit dem öligen Rohprodukt, wäscht 4 x mit Wasser und trocknet über Na_2SO_4. Nach Abziehen des Ethers wird destilliert.

Ausbeute: 258 g (80 %) einer gelblichen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit, $Kp_{0.05}$: 111-125° C (Lit.: $Kp_{0.1}$: 132-134° C).

Bei allen folgenden Umsetzungen mit Stilben wurde stets die trans-Konfiguration eingesetzt.

c) o-Lithiostilben

Zu 1.04 g (4 mmol) 8 in 20 ml absolutem Ether werden unter Rühren und Ar-Atmosphäre bei Raumtemperatur 3.5 g (≙ 8 mmol BuLi) einer 15 %-igen n-Butyllithium-Lösung in Hexan getropft. Die gebrauchsfertige Lösung ist tief rotbraun gefärbt.

d) o-Lithiotolan [22]

Zu 1.03 g (4 mmol) 9 in 20 ml absolutem Ether tropft man unter Rühren und Ar-Atmosphäre im Eis/Kochsalz-Bad 1.75 g (≙ 4 mmol BuLi) einer 15 %-igen n-Butyllithium-Lösung in Hexan. Nach erfolgter Zugabe läßt man die gelbe Suspension auf Raumtemperatur kommen.

e) Hydrolyse von o-Lithiostilben mit D_2O

Eine wie unter c) beschrieben dargestellte Suspension wird mit D_2O hydrolysiert. Nach Abtrennen der organischen Phase und Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abrotiert, wobei farblose Kristalle ausfallen.

Ausbeute: 700 mg (97 %), Fp.: 118-119.5° C (Petrolether 60/90).

MS(200° C): m/e(%) = 181(100,M^+), 166(26), 147(13), 91(27), 77(8), 51(10).

$C_{14}H_{11}D$ (181.2) Ber. C 92.78 H 7.22
Gef. C 92.61 H 6.98

2.4. Darstellung der Phosphine durch P-C-Bindungsknüpfung

o-Lithiostilben und -tolan wurden stets wie unter 2.3. c) und d) beschrieben hergestellt.

2.4.1. Rein acetylensubstituierte Triphenylphospine 1a-c:

Die Darstellung von 1a-c wurde bereits ausführlich beschrieben [1-3,8,22,23].

2.4.2. Rein olefinsubstituierte Triphenylphosphine 6a-c:

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

1.56 g (6 mmol) 8 werden in 20 ml absolutem Ether bei Raumtemperatur metalliert (s. 2.3. c)). Dazu tropft man die äquimolare Menge der Chlorphosphine (in 5 ml abs. Ether gelöst) so zu, daß die Reaktionsmischung zum Sieden kommt. Nach einstündigem Rückflußkochen wird hydrolysiert, die organische Phase mit 20 ml Toluol versetzt, mehrfach mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel abgezogen. Es verbleiben gelbe Öle, die chromatographisch gereinigt werden. Nach Überschichten der isolierten Fraktionen mit wenig n-Hexan kristallisieren die Verbindungen 6a-c im Kühlschrank.

a) 2-(trans-Phenylethenyl)triphenylphosphin 6a:

1.33 g (6 mmol) Chlordiphenylphosphin
Säule: 25x3 cm Kieselgel, Petrolether (60/90)/Toluol 5:1, Ar.

Ausbeute: 840 mg (38 %) farblose Kristalle, Fp.: 98° C.

$C_{26}H_{21}P$ (364.4)	Ber.	C 85.69	H 5.81
	Gef.	C 86.14	H 5.47

b) 2,2'-Bis(trans-phenylethenyl)triphenylphosphin 6b:

0.54 g (3 mmol) Dichlorphenylphosphin
Säule: 30x3 cm Kieselgel, Petrolether (60-90)/Toluol 3:1, Ar.
Ausbeute: 500 mg (36 %) gelbliche Kristalle, Fp.: 114-115° C.

c) 2,2',2''-Tris(trans-phenylethenyl)triphenylphosphin 6c:

0.28 g (2 mmol) Phosphortrichlorid
Säule: 25x3 cm Kieselgel, zuerst Petrolether (60-90), dann Petrolether (60-90)/Toluol 2:1, Ar.
Ausbeute: 360 mg (32 %) gelbes Öl.

$C_{42}H_{33}P$ (568.7)	Ber.	C 88.73	H 5.81
	Gef.	C 88.46	H 5.63

2.4.3. Isolierung von 5b mittels HPLC

2.6 g (10 mmol) 8 und 2.6 g (10 mmol) 9 werden mit BuLi metalliert (s. 2.3. c) und d)). Zu dem Gemisch der beiden Lösungen werden 1.8 g (10 mmol) Dichlorphenylphosphin so zugetropft, daß die Lösung siedet. Nach einstündigem Rückflußkochen wird hydrolysiert und mit 50 ml Toluol versetzt. Die organische Phase wird mehrmals mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das über eine Säule (20x3 cm Kieselgel, Petrolether (30-50)/Toluol 3:1, Ar) vorgereinigte Phosphingemisch (1b, 5b und 6b) wird mittels HPLC getrennt.
Pneumatisch gesteuerte Mitteldrucksäule, 35x4 cm Kieselgel, Petrolether (30-50)/Toluol 3:2, Ar, Fluß 30 ml/min, 4 bar/13 bar. Die R_F-Werte (dünnschichtchromatographisch bestimmt) liegen bei dem gewählten Laufmittelgemisch bei:

0.54 (6b), 0.49 (5b) und 0.44 (1b). Von jedem Phosphin konnte eine reine Fraktion erhalten werden.

2.4.4. Darstellung von 5b-d über die Diethylamino-Schutzgruppe

a) Darstellung der Aminochlorverbindungen 10b-d

Bei allen Umsetzungen mit Diethylamin muß zum Rühren ein funktionsfähiger KPG-Rührer verwendet werden. Die erhaltenen Produkte 10b-d werden unter Ar im Exsikkator aufbewahrt.

b) Chlor(diethylamino)phenylphosphin 10b

53.7 g (0.3 mol) Dichlorphenylphosphin werden unter Kühlung in einem Eis/Kochsalz-Bad in 500 ml getrocknetem Ether vorgelegt. Innerhalb von 2 Stunden tropft man 43.8 g (0.6 mol) Diethylamin in 150 ml Ether zu. Nach beendeter Zugabe wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach Absaugen, mehrfachem Waschen des Hydrochlorids mit Ether und Abrotieren des Ethers wird das Produkt im Hochvakuum ohne Kolonne abdestilliert.

Ausbeute: 37.1 g (58 %) einer farblosen, hochviskosen Flüssigkeit, $Kp_{0.03}$: 74-75° C, Lit.[77]: $Kp_{0.05}$: 82-84° C.

$C_{10}H_{15}ClNP$ (215.7) Ber. C 55.69 H 7.01 Cl 16.44 N 6.49
Gef. C 54.82 H 7.86 Cl 18.08 N 6.36

c) Dichlor(diethylamino)phosphin 10c

55 g (0.4 mol) Phosphortrichlorid werden in 500 ml absolutem Ether vorgelegt. Unter Kühlung im Eis/Kochsalz-Kältebad werden langsam 50 g (0.35 mol) Diethylamin in 150 ml abs. Ether zugetropft. Danach wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und 3 x

mit je 100 ml Ether ausgewaschen. Die vereinigten Etherextrakte werden abrotiert und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Ausbeute: 50.7 g (73 %) einer klaren, schwerbeweglichen Flüssigkeit, Kp_{11}: 70-71° C, Lit.[71]: Kp_{13} : 73-74° C.

$C_4H_{10}Cl_2NP$ (174.0)	Ber.	C 27.61	H 5.79	Cl 40.75	N 8.05
	Gef.	C 29.43	H 6.78	Cl 42.72	N 8.69

d) Chlorbis(diethylamino)phosphin 10d

Zu 137.3 g (1 mol) Phosphortrichlorid in 1200 ml trockenem Ether werden bei 0° C langsam 292 g (4 mol) Diethylamin in 500 ml Ether zugetropft. Die Lösung wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach Absaugen und mehrmaligem Waschen des Hydrochlorids mit Ether werden die vereinigten Extrakte vom Ether befreit und das verbleibende 10d im Hochvakuum über eine Vigreuxkolonne gereinigt.

Ausbeute: 112.7 g (53 %) einer leicht gelblichen, schwerbeweglichen Flüssigkeit, $Kp_{0.02}$: 57-60° C, Lit.[122]: $Kp_{0.2}$: 55-57° C.

$C_8H_{20}ClN_2P$ (210.7)	Ber.	C 45.61	H 9.57	Cl 16.83	N 13.30
	Gef.	C 44.84	H 13.52	Cl 19.65	N 13.27

e) 10d aus Diethyllithioamin [78]

Zu 43 g (≙ 0.1 mol BuLi) einer 15 %-igen n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan werden bei -16° C 7.3 g (0.1 mol) Diethylamin in 50 ml abs. Ether zugetropft. Man läßt die weiße Suspension bei Raumtemperatur 30 min rühren und tropft dann im Eisbad 6.9 g (0.05 mol) Phosphortrichlorid in 50 ml abs. Ether zu. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und der Ether abgezogen. Das Rohprodukt wird im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 3.3 g (31 %), $Kp_{0.02}$: 53-56° C, Lit. [122] : $Kp_{0.2}$: 55-57° C.

f) Darstellung der Phosphine 5b-d (Eintopfverfahren)

Die Lithiierung von 8 und 9 erfolgt wie unter 2.3. c) bzw. d) beschrieben.

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Eine äquimolare Menge der Aminochlorphosphine (im gleichen Volumen absolutem Ether) wird so zu der in Ether vorgelegten Lithiumverbindung getropft, daß die Lösung gerade siedet. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch eine Stunde am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird HCl eingeleitet, bis die Wärmetönung der Reaktion wieder deutlich abgeklungen ist. Diese Reaktionslösung wird nun so zu der vorgelegten Lithiumverbindung getropft, daß die Lösung siedet. Die Reaktonsmischung wird nach einstündigem Rückflußkochen und Abkühlen mit 50 ml Toluol versetzt, mit Wasser hydrolysiert, einmal mit einer verdünnten Natriumhydrogencarbonatlösung und dreimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abgezogen und das verbleibende Öl über Kieselgel chromatographiert.

g) 2-(trans-Phenylethenyl)-2'-(phenylethinyl)triphenylphosphin 5b

1.1 g (5 mmol) 10b; 1.3 g (5 mmol) 9; 1.3 g (5 mmol) 8.
Säule: 35x3 cm Kieselgel, Petrolether (60-90)/Toluol 4:1, Ar.
Ausbeute: 200 mg (9 %) farblose Kristalle, Fp.: 86-88° C (nach Zugabe von n-Hexan und mehrtägigem Stehen im Kühlschrank).

$C_{34}H_{25}P$ (464.6) Ber. C 87.91 H 5.42
Gef. C 87.62 H 5.21

h) 2-(trans-Phenylethenyl)-2',2''-bis(phenylethinyl)triphenylphosphin 5c

1.05 g (6 mmol) 10c; 3.1 g (12 mmol) 9; 1.55 g (6 mmol) 8.
Säule: 30 x 3cm Kieselgel, Petrolether (60-90)/Toluol 2:1, Ar.
Ausbeute: 1. Fraktion: 210 mg (8 %) 15.
2. Fraktion: 420 mg (12 %) 5c, farblose Kristalle (n-Hexan, Kühlschrank), Fp.: 148° C.

$C_{42}H_{29}P$ (564.7) Ber. C 89.34 H 5.18
Gef. C 88.97 H 5.17

i) 2,2'-Bis(trans-phenylethenyl)-2"-(phenylethinyl)triphenylphosphin 5d

1.3 g (6 mmol) 10d; 1.55 g (6 mmol) 9; 3.1 g (12 mmol) 8.
Säule: 40 x3 cm Kieselgel, Petrolether(60-90)/Toluol 4:1, Ar.
Ausbeute: 1. Fraktion: 240 mg des Produkts mit MG = 908.
2. Fraktion: 360 mg (11 %) 5d, gelbliches Öl.

$C_{42}H_{31}P$ (566.7) Ber. C 89.05 H 5.48
Gef. C 88.86 H 5.37

2.5. Cyclisierung zum Phosphindolsystem

2.5.1. Thermische Cyclisierung

Allgemeine Arbeitsvorschrift A:

Die Chlorphosphine 12b und c werden wie unter 2.4.4.f) beschrieben dargestellt. Nach der HCl-Einleitung wird das entstandene Aminohydrochlorid abfiltriert, der Ether abgezogen und das verbleibende Öl 1 Stunde auf 90° C erhitzt. Die Isolierung erfolgt säulenchromatographisch.

a) 3-Chlor-1,2-diphenylphosphindol 13 und
1,2-Diphenylphosphindol 14

2.16 g (10 mmol) 10b;
Säule: 45x3 cm Kieselgel, Petrolether (60-90)/Toluol 7:1, Ar.
Ausbeute:
1. Fraktion: 350 mg (11%) 13, gelbliche Kristalle,
Fp.: 145-147° C.
$^{31}P\{^{1}H\}$-FT-NMR ($CDCl_3$): δ = +0.6.
MS (200°C): m/e(%) = 320(100,M^+), 283(46),
252(33), 207(22), 141(16), 77(5).

$C_{20}H_{14}ClP$ (320.8)
Ber. C 74.89 H 4.40 Cl 11.05
Gef. C 74.58 H 4.62 Cl 11.06

2. Fraktion: 900 mg (31 %) 14, farblose Kristalle,
Fp.: 164-167° C (Ether).
$^{31}P\{^{1}H\}$-FT-NMR ($CDCl_3$): δ = -1.1.
MS (200° C): m/e(%) = 286(100,M^+), 254(17),
207(16), 178(6), 77(1).

$C_{20}H_{15}P$ (286.3) Ber. C 83.90 H 5.28
Gef. C 83.81 H 5.41

b) 3-Chlor-2-phenyl-1-[2-(phenylethinyl)phenyl]phosphindol 15

2.61 g (15 mmol) 10c;
Säule: 30x3 cm Kieselgel, Petrolether (60-90)/Toluol 5:1, Ar.
Ausbeute: 2.3 g (37 %) farblose Kristalle, Fp.: 112-113° C
(Einkristalle aus Essigester/n-Heptan).
IR: C≡C 2210 cm^{-1}(s).
$^{31}P\{^{1}H\}$-FT-NMR ($CDCl_3$): δ = -4.7.

MS (200°C): m/e(%) = 420(87,M^+), 385(92), 354(36), 307(100), 283(23), 256(54), 176(79), 77(13).

$C_{28}H_{18}ClP$ (420.9)	Ber.	C 79.91	H 4.31	Cl 8.42
	Gef.	C 80.43	H 4.73	Cl 9.03

Allgemeine Arbeitsvorschrift B:

Die Chlorphosphine 12b und c werden durch Zutropfen von o-Lithiostilben (s. 2.3. d)) zu konzentrierten etherischen Lösungen der Chlorphosphine dargestellt. Nach Zugabe von 20 ml Toluol und Abziehen des Ethers wird eine Stunde am Rotationsverdampfer (ohne Vakuum) auf 90° C erhitzt. Die entstandenen Phosphindole werden säulenchromatographisch isoliert.

c) 3-Chlor-1,2-diphenylphosphindol 13

2.6 g (10 mmol) 9; 1.8 g (10 mmol) Dichlorphenylphosphin. Säule: 35x3 cm Kieselgel, Petrolether (60-90)/Toluol 7:1, Ar. Ausbeute: 930 mg (29 %).

d) 3-Chlor-2-phenyl-1-[2-(phenylethinyl)phenyl]phosphindol 15

2.6 g (10 mmol) 9; 0.7 g (5 mmol) Phosphortrichlorid. Säule: 30 x 3cm Kieselgel, Petrolether (60-90)/Toluol 5:1, Ar. Ausbeute: 1.39 g (33 %).

Darstellung des Phospindoloxids 16

e) 3-Chlor-1,2-diphenylphosphindoloxid 16

320 mg (1 mmol) 13 werden unter kräftigem Rühren an der Luft in Essigester 10 Minuten am Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen fällt das Oxid in großen, farblosen Rauten, die abgesaugt und mit Essigester gewaschen werden.

Ausbeute: 240 mg (71 %) farblose Rauten, Fp.: 166° C.
IR: P=O 1200 cm^{-1} (sst).
$^{31}P\{^{1}H\}$-FT-NMR($CHCl_3$): δ = -34.6.
MS (200° C): m/e(%): 335(100,M^+), 320(18), 299(21), 252(35), 176(11), 165(7), 77(7).

$C_{20}H_{14}ClOP$ (336.8) Ber. C 71.33 H 4.19 Cl 10.53
Gef. C 70.84 H 4.01 Cl 10.97

2.5.2. Photochemische Cyclisierung

a) 2-Phenyl-1,3-bis[2-(phenylethinyl)phenyl]phospindol 19

1.12 g (2 mmol) 1c werden in 600 ml absolutem Toluol unter N_2-Atmosphäre 7 Stunden belichtet (Quecksilber-Hochdrucklampe Original Hanau TQ 150). Die Lösung wird auf 60 ml eingeengt und über eine kurze Kieselgelsäule (13x3 cm, Toluol, Ar) filtriert. Das Toluol wird abgezogen und das Phosphindol 19 aus Toluol/n-Hexan umkristallisiert. Aus einer tiefroten Lösung fallen farblose Kristalle.
Ausbeute: 700 mg (62 %), Fp.: 149.5-151° C.
IR: C≡C 2210 cm^{-1} (s).
$^{31}P\{^{1}H\}$-FT-NMR: δ_1 = -2.9 und δ_2 = -3.9.
MS (200° C): m/e(%) = 562(100,M^+), 485(34), 454(12), 407(19), 376(12), 307(10), 283(15), 225(7), 202(6), 178(4), 165(3), 91(19).

V. ANHANG

Die folgenden Tabellen 12-14 enthalten die Lageparameter der Nichtwasserstoffatome in 6b, 14 und 15. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen sind beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen hinterlegt und können dort unter Angabe folgender Daten oder vom Autor direkt angefordert werden:

6b: Hinterlegungsnummer CSD 50070, T. Butters, I. Haller-Pauls und W. Winter, Chem.Ber. 115, 578 (1982)

14: Hinterlegungsnummer CSD 50572 , T. Butters und W. Winter, Chem.Ber., im Druck.

15: Hinterlegungsnummer CSD 50572 , T. Butters und W. Winter, Chem. Ber., im Druck.

Tabelle 12: Lageparameter aller Nichtwasserstoffatome in $6_{\overline{2}}b_{\overline{2}}$; geschätzte Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x/a	y/b	z/c
P1	0.2607(1)	0.2192(1)	0.2277(1)
C1	0.2515(5)	0.3130(2)	0.1797(2)
C2	0.3782(5)	0.3550(2)	0.1875(2)
C3	0.3572(6)	0.4270(3)	0.1491(3)
C4	0.2113(7)	0.4563(3)	0.1041(3)
C5	0.0846(6)	0.4147(3)	0.0952(3)
C6	0.1049(5)	0.3435(3)	0.1322(3)
C7	0.2385(5)	0.2444(2)	0.3251(2)
C8	0.2335(6)	0.3191(3)	0.3491(3)
C9	0.2187(6)	0.3366(3)	0.4234(3)
C10	0.2115(5)	0.2776(3)	0.4740(3)
C11	0.2139(5)	0.2031(3)	0.4506(3)
C12	0.2277(5)	0.1845(2)	0.3760(2)
C13	0.2269(5)	0.1045(3)	0.3510(3)
C14	0.2640(5)	0.0440(3)	0.4004(3)
C15	0.2620(5)	-0.0357(2)	0.3759(3)
C16	0.3337(5)	-0.0908(3)	0.4396(3)
C17	0.3377(6)	-0.1657(3)	0.4188(3)
C18	0.2686(6)	-0.1896(3)	0.3340(3)
C19	0.1945(6)	-0.1363(3)	0.2698(3)
C20	0.1906(5)	-0.0601(3)	0.2901(3)
C21	0.4669(4)	0.1938(2)	0.2757(2)
C22	0.5763(5)	0.2361(2)	0.3457(2)
C23	0.7333(6)	0.2209(3)	0.3800(3)
C24	0.7858(6)	0.1645(3)	0.3453(3)
C25	0.6803(5)	0.1207(2)	0.2780(3)
C26	0.5200(5)	0.1335(2)	0.2427(2)

Fortsetzung s.S.104

Fortsetzung zu Tabelle 12

Atom	x/a	y/b	z/c
C27	0.4115(5)	0.0818(2)	0.1735(3)
C28	0.4496(5)	0.0243(3)	0.1393(3)
C29	0.3477(5)	-0.0290(2)	0.0717(3)
C30	0.4072(6)	-0.0709(3)	0.0265(3)
C31	0.3144(8)	-0.1192(3)	-0.0406(4)
C32	0.1649(8)	-0.1275(3)	-0.0619(4)
C33	0.1058(7)	-0.0912(3)	-0.0148(5)
C34	0.1990(7)	-0.0413(3)	0.0532(4)

Tabelle 13: Lageparameter der Nichtwasserstoffatome in 14; geschätzte Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x/a	y/b	z/c
P1	0.7897(2)	0.1006(11)	0.3122(2)
C1	0.8110(7)	0.3450(11)	0.4005(6)
C2	0.8945(8)	0.4998(15)	0.3865(6)
C3	0.9320(7)	0.4478(16)	0.2879(5)
C4	0.8829(6)	0.2496(16)	0.2378(5)
C5	0.9156(9)	0.1768(17)	0.1464(8)
C6	1.0003(8)	0.3122(18)	0.1123(6)
C7	1.0436(8)	0.5170(18)	0.1664(7)
C8	1.0114(9)	0.5794(19)	0.2520(6)
C9	0.6081(3)	0.1112(12)	0.2188(3)
C10	0.5202(3)	0.2943(12)	0.2070(3)
C11	0.3868(3)	0.2915(12)	0.1252(3)
C12	0.3412(3)	0.1055(12)	0.0552(3)
C13	0.4291(3)	-0.0777(12)	0.0669(3)
C14	0.5625(3)	-0.0749(12)	0.1487(3)
C15	0.7542(5)	0.3599(13)	0.4897(3)
C16	0.6794(5)	0.1737(13)	0.5009(3)
C17	0.6237(5)	0.1722(13)	0.5825(3)
C18	0.6429(5)	0.3569(13)	0.6531(3)
C19	0.7177(5)	0.5432(13)	0.6419(3)
C20	0.7734(5)	0.5447(13)	0.5603(3)

Tabelle 14: Lageparameter der Nichtwasserstoffatome in 15 mit geschätzten Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
P1	0.5388(1)	0.2689(2)	0.0812(0)	P1'	0.2868(1)	0.4831(2)	0.3882(1)
Cl1	0.5630(1)	0.5771(2)	-0.0412(1)	Cl1'	0.4274(1)	0.1495(2)	0.3208(1)
C1	0.5259(3)	0.3329(7)	0.0178(2)	C1'	0.3488(3)	0.4066(7)	0.3424(2)
C2	0.5510(3)	0.4780(8)	0.0140(2)	C2'	0.3629(3)	0.2574(8)	0.3519(2)
C3	0.5722(3)	0.5615(8)	0.0585(2)	C3'	0.3249(3)	0.1806(8)	0.3921(3)
C4	0.5620(3)	0.4683(8)	0.0993(2)	C4'	0.2781(3)	0.2876(9)	0.4136(2)
C5	0.5765(4)	0.5295(9)	0.1455(3)	C5'	0.2359(4)	0.2390(10)	0.4535(3)
C6	0.5998(4)	0.6831(10)	0.1491(3)	C6'	0.2423(5)	0.0839(12)	0.4686(4)
C7	0.6117(4)	0.7754(9)	0.1094(3)	C7'	0.2893(5)	-0.0184(11)	0.4476(3)
C8	0.5978(3)	0.7161(9)	0.0617(3)	C8'	0.3316(4)	0.0272(9)	0.4080(3)
C9	0.4494(2)	0.2380(5)	0.1064(1)	C9'	0.2039(2)	0.5037(5)	0.3530(1)
C10	0.4441(2)	0.1641(5)	0.1516(1)	C10'	0.1471(2)	0.5788(5)	0.3761(1)
C11	0.3774(2)	0.1314(5)	0.1714(1)	C11'	0.0836(2)	0.6039(5)	0.3510(1)
C12	0.3160(2)	0.1725(5)	0.1459(1)	C12'	0.0769(2)	0.5541(5)	0.3028(1)
C13	0.3213(2)	0.2464(5)	0.1007(1)	C13'	0.1337(2)	0.4791(5)	0.2797(1)
C14	0.3880(2)	0.2792(5)	0.0810(1)	C14'	0.1972(2)	0.4539(5)	0.3048(1)
C15	0.5068(4)	0.1286(8)	0.1796(2)	C15'	0.1519(3)	0.6201(8)	0.4263(3)
C16	0.5577(3)	0.1015(8)	0.2032(2)	C16'	0.1583(3)	0.6496(8)	0.4684(3)

Fortsetzung s.S.107

Fortsetzung der Tabelle 14:

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
C17	0.6224(2)	0.0820(6)	0.2307(2)	C17'	0.1676(2)	0.6775(7)	0.5191(1)
C18	0.6241(2)	-0.0116(6)	0.2724(2)	C18'	0.2333(2)	0.6483(7)	0.5409(1)
C19	0.6860(2)	-0.0207(6)	0.3002(2)	C19'	0.2421(2)	0.6740(7)	0.5907(1)
C20	0.7463(2)	0.0637(6)	0.2862(2)	C20'	0.1853(2)	0.7289(7)	0.6186(1)
C21	0.7447(2)	0.1573(6)	0.2445(2)	C21'	0.1196(2)	0.7581(7)	0.5967(1)
C22	0.6827(2)	0.1665(6)	0.2167(2)	C22'	0.1108(2)	0.7324(7)	0.5470(1)
C23	0.4979(2)	0.2274(5)	-0.0198(1)	C23'	0.3800(2)	0.5094(5)	0.3045(1)
C24	0.4620(2)	0.2891(5)	-0.0599(1)	C24'	0.3822(2)	0.4582(5)	0.2563(1)
C25	0.4345(2)	0.1881(5)	-0.0953(1)	C25'	0.4130(2)	0.5533(5)	0.2206(1)
C26	0.4429(2)	0.0254(5)	-0.0905(1)	C26'	0.4414(2)	0.6997(5)	0.2332(1)
C27	0.4787(2)	-0.0364(5)	-0.0503(1)	C27'	0.4392(2)	0.7509(5)	0.2814(1)
C28	0.5062(2)	0.0647(5)	-0.0150(1)	C28'	0.4085(2)	0.6557(5)	0.3171(1)

VI. LITERATURVERZEICHNIS

1) W. Winter, Angew.Chem. 87, 172 (1975)
2) W. Winter, Angew.Chem. 88, 260 (1976)
3) W. Winter, Angew.Chem. 90, 1003 (1978)
4) W. Winter, Habilitationsschrift, Tübingen 1978
5) W. Winter, J.Organomet.Chem. 92, 97 (1975)
6) W. Winter und J. Strähle, Angew.Chem. 90, 142 (1978)
7) W. Winter, Acta Cryst. A34, S125 (1978)
8) W. Winter, Chem.Ber. 109, 2405 (1976)
9) W. Winter, Chem.Ber. 111, 2942 (1978)
10) E. Luppold und W. Winter, Chem.Ber. 116, 1923 (1983)
11) W. Winter und E. Luppold, IXth Int.Conf.on Organomet. Chem., Dijon 1979, Abstract P45W
12) W. Winter, Vth European Crystallogr. Meeting, Copenhagen 1979, Coll.Abstracts p. 195
13) W. Winter, Z.Naturforsch. B31, 1116 (1976)
14) W. Winter, Z.Naturforsch. B32, 1335 (1977)
15) W. Winter, Tetrahedron Lett. 1975, 3913
16) M.D. Rausch und L.P. Klemann, J.Am.Chem.Soc. 89, 5732 (1967)
17) T.H. Chan und L.T.L. Wong, Can.J.Chem. 49, 530 (1971)
18) W. Egan, R. Tang. G. Zon und K. Mislow, J.Am.Chem. Soc. 93, 6205 (1971)
19) R.H. Bowman und K. Mislow, J.Am.Chem.Soc. 94, 2861 (1972)
20) W. Winter, Chem.Ber. 110, 2168 (1977)
21) W. Winter und J. Strähle, Chem.Ber. 110, 1477 (1977)
22) T. Butters, I. Haller-Pauls und W. Winter, Chem.Ber. 115, 578 (1982)
23) I. Haller-Pauls, Wiss. Zulassungsarbeit, Tübingen 1980
24) S. Trippett und B.J. Walker, J.Chem.Soc.Chem.Commun. 1965, 106
25) D. Allen, J.C. Tebby und D.H. Williams, Tetrahedron Lett. 1965, 2361
26) D. Allen und J.C. Tebby, Tetrahedron 23, 2795 (1967)

27) E.M. Richards und J.C. Tebby, J.Chem.Soc.Chem.Commun. 1969, 494

28) K. Sasse in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 4.Aufl., Bd. XII/1, Herausg. E. Müller, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963

29) L. Maier, Preparation and Properties of Primary, Secondary and Tertiary Phosphines in Progress in Inorganic Chemistry, Vol.5, S.27 ff, ed. F.A. Cotton, Interscience Publishers Inc., New York 1963

30) F. Hein, K. Issleib und H. Rabold, Z.Anorg.Allg.Chem. 287, 208 (1956)

31) L. Horner und H. Hoffmann, Angew.Chem. 68, 473 (1956)

32) L. Horner, H. Hoffmann und P. Beck, Chem.Ber. 91, 1583 (1958)

33) K. Issleib und G. Grams, Z.Anorg.Allg.Chem. 299, 58 (1959)

34) H. Fritzsche, U. Hasserodt und F. Korte, Chem.Ber. 97, 1988 (1964)

35) K.L. Marsi, J.Am.Chem.Soc. 91, 4724 (1969)

36) S. Samaan, Phosphor and Sulfur 7, 89 (1979)

37) H. Fritzsche, U. Hasserodt und F. Korte, Chem.Ber. 98, 171 (1965)

38) L. Horner und W.D. Balzer, Tetrahedron Lett. 1965, 1157

39) K. Naumann, G. Zon und K. Mislow, J.Am.Chem.Soc. 91, 7012 (1969)

40) W. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl und W. Simon, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York 1976

41) R.A. Benkeser, M.L. Burrous, L.E. Nelson und J.V. Swisher, J.Am.Chem.Soc. 83, 4385 (1961); s.dort ausführliche Literaturübersicht.

42) J.L. Speier, Adv.Organomet.Chem. 17, 407 (1979)

43) S. Pawlenko in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 4.Aufl., Bd.XIII/5, Herausg. E. Müller und O. Bayer, Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York 1980

44) L. Horner, P. Beck und H. Hoffmann, Chem.Ber. 92, 2088 (1959)

45) L. Maier, Helv.Chim.Acta 47, 2137 (1964)

46) V. Mark, C.H. Dungan, M.M. Crutchfield und J.R. Van Wazer, Compilation of P^{31} NMR Data in Topics in Phosphorus Chemistry, Vol.5, S.227 ff, ed M. Grayson und E.J. Griffith, Interscience Publishers, New York London Sidney 1967

47) N. Muller, P.C. Lauterbur und J. Goldenson, J.Am. Chem.Soc. 78, 3557 (1956)

48) R.J. Gillespie, Molecular Geometry, Van Nostrand Reinhold, London 1972

49) J. Emsley und D. Hall, The Chemistry of Phosphorus, Harper & Row Publishers, London New York Hagerstown San Francisco 1976

50) T.S. Cameron und B. Dahlèn, J.Chem.Soc.Perkin Trans.2 1975, 1737

51) W. Dreissig und K. Plieth, Z.Kristallogr. 135, 294 (1972)

52) H.J. Kuhn und K. Plieth, Naturwissenschaften 53, 359 (1966)

53) J.J. Daly, J.Chem.Soc. 1964, 3799

54) E.D. Morris jr. und C.E. Nordman, Inorg.Chem. 8, 1673 (1969)

55) W. Dreissig und K. Plieth, Acta Cryst. B27, 1140 und 1146 (1971)

56) L. Maier in Organic Phosphorus Compounds, Vol.1, S.95 ff, Herausg. G.M. Kosolapoff und L. Maier, Wiley-Interscience, New York London Sydney Toronto 1972

57) C.J. Finder, M.G. Newton und N.L. Allinger, Acta Cryst. B30, 411 (1974)

58) A. Bondi, J.Phys.Chem. 68, 441 (1964)

59) R. Taylor und O. Kennard, J.Am.Chem.Soc. 104, 5063 (1982)

60) International Tables for X-Ray Crystallography, Vol.3, S.276, The Kynoch Press, Birmingham, England 1968

61) D.W.J. Cruickshank und A.P. Robertson, Acta Cryst. 6, 698 (1953)
62) R.G. Jones und H. Gilman, Org.Reactions 6, 339 (1951)
63) C. Beißner, Dissertation, Tübingen 1976
64) J.E. Mulvaney und L.J. Carr, J.Org.Chem. 33, 3286 (1968)
65) W. Winter, unveröffentlichte Ergebnisse
66) E. Müller und G. Zountsas, Chem.Ztg. 98, 41 (1974)
67) E.M. Evleth jr., L.D. Freeman und R.I. Wagner, J.Org. Chem. 27, 2192 (1962)
68) L. Maier, Helv.Chim.Acta 47, 2129 (1964)
69) T. Butters und W. Winter, Chem.Ber., im Druck
70 a) R.D. Baechler, W.B. Farnham und K. Mislow, J.Am.Chem. Soc. 91, 5686 (1969); b) H.Kessler, Angew.Chem.82,237 (1970)
71) L. Horner und H. Winkler, Tetrahedron Lett. 1964, 461
72) R. Luckenbach, Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinated Phosphorus and Related Elements, Georg Thieme Publishers, Stuttgart 1973
73) K. Issleib und W. Seidel, Chem.Ber. 92, 2681 (1959)
74) Prof. Martin A. Bennett, Canberra, Australien, persönliche Mitteilung
75) O.J. Scherer und W. Gick, Chem.Ber. 103, 71 (1970)
76) A.B. Burg und P.J. Slota jr., J.Am.Chem.Soc. 80, 1107 (1958)
77) A. Michaelis, Liebigs Ann.Chem. 326, 129 (1903)
78) H. Nöth und H.-J. Vetter, Chem.Ber. 96, 1109 (1963)
79) G. Ewart, D.S. Payne, A.L. Porte und A.P. Lane, J. Chem.Soc. 1962, 3984
80) S. Chan, S. DiStefano, F. Fong, H. Goldwhite, P. Gysegem und E. Mazzola, Synth.Inorg.Met.org.Chem. 2, 13 (1972)
81) R. Schmutzler, J.Chem.Soc. 1965, 5630
82) W.A. Hart und H.H. Sisler, Inorg.Chem. 3, 617 (1964)
83) J.R. Van Wazer und L. Maier, J.Am.Chem.Soc. 86, 811 (1964)
84) B. Fell und H. Bahrmann, Synthesis 1974, 119
85) G.P. Schiemenz und M. Finzenhagen, Liebigs Ann.Chem. 1981, 1476

86) D.F.DeTar und L.A. Carpino. J.Am.Chem.Soc. 78, 475 (1956)

87) M. Schlosser und K.F. Christmann, Liebigs Ann.Chem. 708, 1 (1967)

88) U. Schöllkopf in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 4.Aufl., Bd.XIII/1, Herausg. E.Müller, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1970

89) E.E. Betts und L.R.C. Barclay, Canad.J.Chem. 33, 1768 (1955)

90) R.L. Letsinger, T.E. Feare, T.J. Savereide und J.R. Nazy, J.Org.Chem. 26 1271 (1961)

91) P. Coggon, J.F. Engel, A.T. McPhail und L.D. Quin, J.Am.Chem.Soc. 92, 5779 (1970)

92) P. Coggon und A.T. McPhail, J.Chem.Soc.Dalton Trans. 1973, 1888

93) W.P. Ozbirn, R.A. Jacobson und J.C. Clardy, J.Chem. Soc.Chem.Commun. 1971, 1062

94) F.C. Leavitt, T.A. Manuel und F. Johnson, J.Am.Chem. Soc. 81, 3163 (1959)

95) E.H. Braye und W. Hübel, Chem.Ind. 1959, 1250

96) E.H. Braye, W. Hübel und I. Caplier, J.Am.Chem.Soc. 83, 4406 (1961)

97) F. Mathey, F. Mercier, C. Charrier, J. Fischer und A. Mitschler, J.Am.Chem.Soc. 103, 4595 (1981)

98) T.J. Barton und A.J. Nelson, Tetrahedron Lett. 1969, 5037

99) L.D. Quin, J.G. Bryson und C.G. Moreland, J.Am.Chem. Soc. 91, 3308 (1969)

100) F.C. Leavitt, T.A. Manuel, F. Johnson, L.U. Matternas und D.S. Lehman, J.Am.Chem.Soc. 82, 5099 (1960)

101) F. Mathey und R. Mankowski-Favelier, Org.Magn.Reson. 4, 171 (1972)

102) G. Märkl und R. Potthast, Tetrahedron Lett. 1968, 1755

103) D.W. Allen, J.R. Charlton, B.G. Hutley und L.C. Middleton, Phosphorus 5, 9 (1974)

104) W.B. Farnham und K. Mislow, J.Chem.Soc.Chem.Commun. 1972, 469

105) G. Märkl und R. Potthast, Angew.Chem. 79, 58 (1967)
106) L.D. Quin, S.G. Borleske und J.F. Engel, J.Org.Chem. 38, 1858 (1973)
107) A.N. Hughes und C. Srivanavit, J.Heterocycl.Chem. 7, 1 (1070)
108) A.N. Hughes und D. Kleemola, J.Heterocycl.Chem. 13, 1 (1976)
109) J.D. Andose, A. Rauk und K. Mislow, J.Am.Chem.Soc. 96, 6904 (1974)
110) W. Egan, R. Tang, G. Zon und K. Mislow, J.Am.Chem. Soc. 92, 1442 (1971)
111) W. Schäfer, A. Schweig und F. Mathey, J.Am.Chem.Soc. 98, 407 (1976)
112) N.D. Epiotis und W. Cherry, J.Am.Chem.Soc. 98, 4365 (1976)
113) N.D. Epiotis, W.R. Cherry, F. Bernardi und W.J. Hehre, J.Am.Chem.Soc. 98, 4361 (1976)
114) F. Nief, C. Charrier, F. Mathey und M. Simalty, Phosph.Sulfur 13, 259 (1982)
115) A.N. Hughes, K. Amornraksa, S. Phisithkul und V. Reutrakul, J.Heterocycl.Chem. 13, 65 (1976)
116) T.M. Balthazor, J.Org.Chem. 45, 2519 (1980)
117) T. Butters und W. Winter, Chem.Ber. 116, 3271 (1983)
118) M.J.S. Dewar und H.N. Schmeising, Tetrahedron 5, 166 (1959)
119) L. Horner und J. Dörges, Tetrahedron Lett. 1965, 763
120) M.L. Kaufman und C.E. Griffin, Tetrahedron Lett. 1965, 769
121) E. Godbille und P. Devaux, J.Chromatogr. Science 12, 564 (1964)
122) E.W. Abel, A.D. Armitage und G.R. Willey, J.Chem.Soc. 1965, 57

LEBENSLAUF

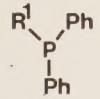
Thomas Butters

geboren am 4.8.1953 in Heidenheim/Brenz als Sohn des Oberingenieurs Gerold Butters und seiner Ehefrau Lieselotte, geb. Clement.

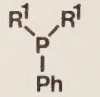
1960 - 1964	Grundschule in Heidenheim
1964 - 1972	Hellenstein-Gymnasium Heidenheim
5.6.1972	Abitur
18.10.1972	Immatrikulation in Chemie an der Universität Tübingen
30.9.1975	Vordiplom
25.6.1980	mündliche Diplomprüfung, Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. W. Winter, Thema: Kristall- und Molekülstrukturen zweier Eisencarbonylkomplexe eines Benzodicyclobutadiens
11.7.1980	Eheschließung mit Brigitte Unger
August 1980 - August 1983	Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. W. Winter, Thema: Darstellung von ortho-substituierten Triphenylphosphin-en-inen sowie Cyclisierung zum Phosphindol
1.8.1980 - 31.1.1983	Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen
5.4.1982	Geburt unserer Tochter Ina
seit 1.2.1983	Mitarbeiter im Sonderforschungsbereich 76 der Universität Tübingen

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

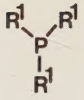
M. Baumann, E. Bayer, W. Braun, E. Breitmaier, G. Gauglitz,
F. Gönnenwein, G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack,
V. Hoffmann, G. Jung, S. Kemmler-Sack, D. Krug, U. Kunze,
E. Lindner, I. Lorenz, H. Mauser, E. Müller, H. Oberhammer,
D. Oelkrug, G. Pausewang, D. Pracht, A. Rieker, W. Rüdorff,
W. Rundel, F. Seelig, H. Stegmann, J. Strähle, H. Suhr,
W. Winter und W. Zeil.



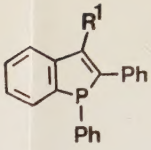
1a



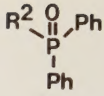
1b



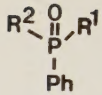
1c



2

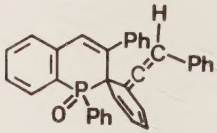


3a

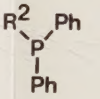


3b

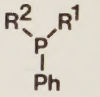
3c



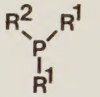
4



5a

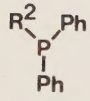


5b



5c

5d

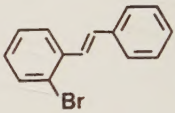


6a

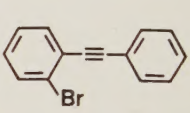
6b

6c

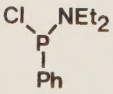
7a



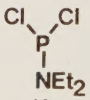
8



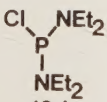
9



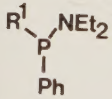
10b



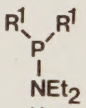
10c



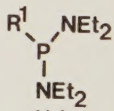
10d



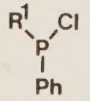
11b



11c

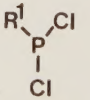


11d

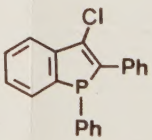


12b

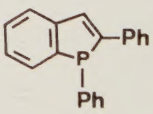
12c



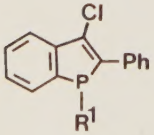
12d



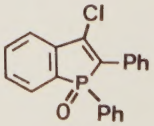
13



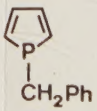
14



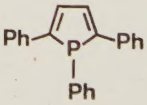
15



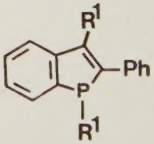
16



17



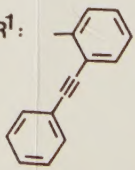
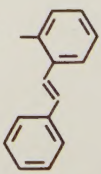
18



19

Ph:

R1:



R2: